ACAD. PROF. RALUCA RIPAN
PROF. ERVIN POPPER, PROF. CANDIN LITEANU

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

SEMIMICROANALIZA

EDITURA TEHNICĂ

ACAD. PROF. RALUCA RIPAN
PROF. ERVIN POPPER, PROF. CANDIN LITEANU

BIBLIOTECA
46.

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

SEMIMICROANALIZA

EDITURA TEHNICĂ
1954

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA
46.

PREFAȚĂ

Prezentul manual este un îndreptar pentru efectuarea analizei chimice calitative.

Lucrarea, care prezintă o reeditare a „Tratatului de chimie calitativă" apărut în 1944 și 1950, cuprinde trei părți:

Prima parte tratează noțiunile generale care stau la baza analizei chimice, explicând comportarea diferitelor substanțe prin legile și metodele chimiei fizice.

Partea a doua cuprinde reacțiile cationilor și anionilor, cu reactivii folosiți curent în chimia analitică, precum și o serie de reacții sensibile, cu reactivi specifici, folosiți în semimicroanaliză.

Partea a treia cuprinde sistematica analizei chimice urmând metodele cunoscute de separare a cationilor și anionilor. O atenție deosebită se dă în această parte analizei preliminare, foarte prețioasă în stabilirea componenților unui amestec și în determinarea metodelor de separare.

Desvoltarea pe care o ia industria chimică în cadrul planului cincinal și în cadrul planului de chimizare, cum și desvoltarea celorlalte ramuri industriale, cere chimiști cât mai mulți și mai bine pregătiți.

Lucrarea aceasta, destinată studenților facultăților științifice, se încadrează în planul de învățământ al Institutelor superioare, constituind astfel un mijloc pentru pregătirea noilor cadre de chimiști și ingineri.

Față de edițiile anterioare, prezenta ediție reprezintă o îmbunătățire a conținutului și a formei, prin desvoltarea primei părți, prin introducerea reacțiilor specifice folosite în semimicroanaliză, etc.

Lucrarea destinată a servi ca manual didactic studenților, poate fi folosită cu succes și de către chimiștii și inginerii din întreprinderi și institute de cercetări.

PARTEA INTAIA

STUDIUL REACȚIILOR IN CHIMIA ANALITICĂ

CAPITOLUL I.

GENERALITĂȚI

a) Obiectul chimiei

Chimia are ca obiect studierea materiei din care este constituită lumea vie și lumea minerală. Materia din care este compus universul, atât de variat ca aspect, poate fi descompusă în combinații chimice, iar acestea pot fi descompuse în elemente. Ocupându-se cu studierea acestor combinații și elemente, chimia are două părți principale: *Chimia analitică* și *Sinteza chimică.*

Chimia analitică se ocupă cu desfacerea materiei complexe în părți simple, în scopul cunoașterii lor, iar Sinteza chimică se ocupă cu combinarea părților simple în părți complexe.

Se poate spune deci că analiza chimică cuprinde cel puțin jumătate din preocupările chimiei.

Chimia analitică este știința care a permis să se cunoască din ce este alcătuită celula vie și substanțele fără viață ale scoarței pământului, stabilind în același timp și raportul cantitativ dintre componenții lor.

b) Element

In urma lucrărilor de chimie analitică s'a stabilit că există 100 de elemente cunoscute, din care majoritatea iau parte la alcătuirea lumii noastre. Cel mai răspândit element este oxigenul, care se află în proporție de 49,42%. Restul de 99 de elemente cunoscute, însumează toate circa 50%. Din tabela 1 se poate constata răspândirea elementelor care compun lumea noastră. Unele elemente din tabelă, de natură radioactivă, au fost create artificial de om. Acestea sunt cele indicate la sfârșitul tabelei 2.

c) Atom

Materia nu este continuă. Ea este formată din elemente legate între ele în diferite combinații. Elementele sunt formate din *atomi* care reprezintă cea mai mică particulă de materie care posedă toate proprietățile fizice și chimice ale elementelor corespunzătoare. Atomii sunt constituiți din particule mai mici: neutroni, protoni și electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Răspândirea relativă a elementelor în scoarța pământului, inclusiv apă și aer

1. Oxigen	49,42%	99,50%	
2. Siliciu	25,75%		
3. Aluminiu	7,51%		
4. Fier	4,7%		
5. Calciu	3,39%		
6. Sodiu	2,64%		
7. Potasiu	2,40%		
8. Magneziu	1,94%		
9. Hidrogen	0,88%		
10. Titan	0,58%		
11. Clor	0,19%		
12. Fosfor	0,12%		
13. Carbon	0,087%		
14. Mangan	0,085%		
15. Sulf	0,048%		
16. Bariu	0,047%		
17. Crom	0,033%		
18. Azot	0,030%		
19. Fluor	0,027%		
20. Zircon	0,023%		
21. Zinc	0,020%		
22. Nichel	0,018%		
23. Stronțiu	0,017%		
24. Vanadiu	0,016%		
25. Cupru	0,0100%		
26. Wolfram	0,0055%		
27. Ytriu	0,0050%		
28. Litiu	0,0050%		
29. Rubidiu	0,0034%		
30. Hafniu	0,0025%		
31. Toriu	0,0025%		
32. Ceriu	0,0022%		
33. Plumb	0,0020%		
34. Cobalt	0,0018%		
35. Bor	0,0014%		
36. Neodim	0,0012%		
37. Molibden	$7.2 \cdot 10^{-4}$%		
38. Brom	$6,0 \cdot 10^{-4}$%		
39. Staniu	$6,0 \cdot 10^{-4}$%		
40. Scandiu	$6,0 \cdot 10^{-4}$%		
41. Arsen	$5,5 \cdot 10^{-4}$%		
42. Beriliu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
43. Galiu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
44. Lantan	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
45. Samariu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
46. Gadoliniu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
47. Dysprosiu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
48. Yterbiu	$5,0 \cdot 10^{-4}$%		
49. Erbiu	$4,0 \cdot 10^{-4}$%		
50. Argon	$3,6 \cdot 10^{-4}$%		
51. Praseodim	$3,5 \cdot 10^{-4}$%		
52. Cassiopeiu	$1,0 \cdot 10^{-4}$%		
53. Germaniu	$1.0 \cdot 10^{-4}$%		
54. Selen	$8,0 \cdot 10^{-5}$%		
55. Cesiu	$7,0 \cdot 10^{-5}$%		
56. Terbiu	$7,0 \cdot 10^{-5}$%		
57. Holmiu	$7,0 \cdot 10^{-5}$%		
58. Tuliu	$7,0 \cdot 10^{-5}$%		
59. Niobiu	$4,0 \cdot 10^{-5}$%		
60. Stibiu	$2,3 \cdot 10^{-5}$%		
61. Uran	$2,0 \cdot 10^{-5}$%		
62. Platina	$2,0 \cdot 10^{-5}$%		
63. Europiu	$1.4 \cdot 10^{-5}$%		
64. Tantal	$1,2 \cdot 10^{-5}$%		
65. Cadmiu	$1.1 \cdot 10^{-5}$%		
66. Indiu	$1,0 \cdot 10^{-5}$%		
67. Taliu	$1,0 \cdot 10^{-5}$%		
68. Jod	$6,0 \cdot 10^{-6}$%		
69. Paladiu, circa	$5,0 \cdot 10^{-6}$%		
70. Osmiu, circa	$5,0 \cdot 10^{-6}$%		
71. Ruteniu, circa	$5,0 \cdot 10^{-6}$%		
72. Argint	$4,0 \cdot 10^{-6}$%		
73. Bismut	$3,4 \cdot 10^{-6}$%		
74. Mercur	$2.7 \cdot 10^{-6}$%		
75. Iridiu, circa	$1,0 \cdot 10^{-6}$%		
76. Rodiu, circa	$1,0 \cdot 10^{-6}$%		
77. Telur, circa	$1,0 \cdot 10^{-6}$%		
78. Aur	$5,0 \cdot 10^{-7}$%		
79. Neon	$5,0 \cdot 10^{-7}$%		
80. Heliu	$4,2 \cdot 10^{-7}$%		
81. Reniu, circa	$1,0 \cdot 10^{-7}$%		
82. Kryptoń	$1.9 \cdot 10^{-8}$%		
83. Xenon	$2,4 \cdot 10^{-9}$%		
84. Radiu	$7,0 \cdot 10^{-12}$%		
85. Protactiniu	$2.6 \cdot 10^{-12}$%		
86. Actiniu	$2,3 \cdot 10^{-14}$%		
87. Poloniu	$1,4 \cdot 10^{-15}$%		
88. Radon	$4,0 \cdot 10^{-17}$%		
etc.			

Atomul este format dintr'un sâmbure central, nucleul, încărcat pozitiv, în jurul căruia se mișcă electronii, așezați în mai multe straturi și substraturi. Electronul este sarcina elementară de electricitate negativă și se notează cu *e*. Atomul fiind electric neutru, numărul electronilor care se mișcă în jurul nucleului va fi egal cu numărul sarcinilor pozitive ale nucleului.

1. *Greutatea atomică.* Greutatea atomică reprezintă raportul dintre greutatea atomului unui element și 1/16 din greutatea atomului de oxigen (valoarea fracției este foarte apropiată de greutatea atomului de hidrogen).

2. *Atom gram.* Se numește atom gram cantitatea în grame dintr'un element, egală cu greutatea lui atomică.

Scanned with OKEN Scanner

3. Simbol. Elementele poartă un nume, iar în scris un simbol, care este format din prima literă sau din primele litere ale numelui. Exemplu: Aur — Au; Iod — J; Cupru — Cu; etc.

4. Număr de ordine sau numărul atomic al elementelor. Această mărime reprezintă numărul sarcinilor electrice pozitive din nucleu şi este egal cu numărul total de electroni ai elementului. Astfel, atomul de hidrogen care are un singur electron (deci o singură sarcină pozitivă liberă în nucleu) are numărul de ordine 1; heliul care are doi electroni (deci două sarcini pozitive libere) are numărul de ordine 2, litiul are numărul de ordine 3, etc.

Schematic, atomii se reprezintă ca în fig. 1.

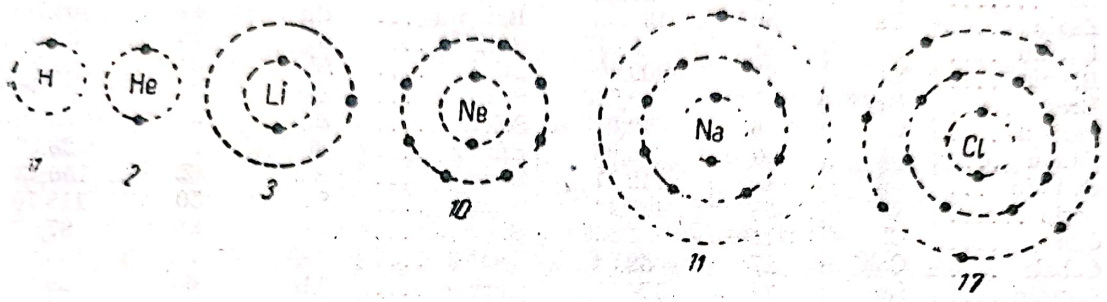


Fig. 1.

Din reprezentările de mai sus se constată că primul strat (pătură sau înveliş) pe care se mişcă electronii are cel mult doi electroni, se notează cu *K*, şi deaceea litiul, care are numărul de ordine 3, va avea cel de al treilea electron pe un nou strat. Cel de al doilea strat, notat cu *L*, se saturează cu 8 electroni, ca în cazul neonului.

Când apare un electron în plus afară de cei 2 + 8, el trece pe un nou strat. Este cazul sodiului care are numărul de ordine 11 şi care conţine deja un electron pe următorul strat *M*.

Mai departe, se ajunge ca elementul cu numărul de ordine 100 să aibă 100 de electroni în jurul nucleului. Aşezarea acestora se face pe straturile amintite şi, în continuare, pe straturile *N*, *O*, *P*, *Q*.

Astfel, cele 100 elemente se pot înscrie în ordinea crescândă a numerelor de ordine, într'un şir identic cu şirul numerelor întregi dela 1 la 100. Locul fiecărui element în acest şir corespunde numărului total al electronilor sau sarcinilor pozitive libere ale nucleului, deci numărului lui de ordine. Numărul de ordine se notează cu *Z*.

Primul element în acest şir este hidrogenul, cu numărul de ordine 1. De aici rezultă că nucleul poartă sarcina 1+ şi că atomul de hidrogen are un singur electron cu sarcina 1—. Acest electron compensează sarcina pozitivă, liberă, a nucleului, formând astfel atomul de hidrogen, care este electric neutru, în stare elementară.

Sodiul cu numărul de ordine 11 are nucleul atomului încărcat cu 11 sarcini pozitive libere, care se compensează cu sarcinile negative ale celor 11 electroni repartizaţi pe diferite orbite, atomul de sodiu fiind electric neutru.

Elementul uraniu, cu numărul de ordine 92, este al nouăzeci şi doilea în şirul elementelor, are 92 de sarcini pozitive, libere, în nucleu, care se compensează cu cei 92 de electroni aflaţi pe orbitele din jurul nucleului.

In tabela 2 se redau elementele cu simbolul, greutatea atomică şi numărul de ordine respective.

Greutăți atomice

Nume	Simbol	Număr de ordine	Greutate atomică
Argint	Ag	47	107,880
Aluminiu	Al	13	26,98
Argon	Ar	18	39.994
Arsen	As	33	74,91
Aur	Au	79	197,2
Bor	B	5	10,82
Bariu	Ba	56	137,36
Beriliu	Be	4	9,013
Bismut	Bi	83	209.00
Brom	Br	35	79.916
Carbon	C	6	12,010
Calciu	Ca	20	40,08
Cadmiu	Cd	48	112,41
Ceriu	Ce	58	140,13
Clor	Cl	17	35,457
Cobalt	Co	27	58.94
Luteţiu	Lu	71	174,99
Crom	Cr	24	52,01
Cesiu	Cs	55	132,91
Cupru	Cu	29	63,54
Dysprosiu	Dy	66	162,46
Erbiu	Er	68	167,2
Europiu	Eu	63	152,0
Fluor	F	9	19,00
Fier	Fe	26	55,85
Galiu	Ga	31	69.72
Gadoliniu	Gd	64	156,9
Germaniu	Ge	32	72,60
Hidrogen	H	1	1,0080
Heliu	He	2	4,003
Hafniu	Hf	72	178,6
Mercur	Hg	80	200,61
Holmiu	Ho	67	164,94
Indiu	In	49	114,76
Iridiu	Ir	77	193,1
Jod	J	53	126,92
Potasiu	K	19	39,100
Krypton	Kr	36	83,8
Lantan	La	57	138,92
Litiu	Li	3	6,940
Magneziu	Mg	12	24,32
Mangan	Mn	25	54,93
Molibden	Mo	42	95,95
Azot	N	7	14,008
Sodiu	Na	11	22,997
Niobiu	Nb	41	92,91
Neodim	Nd	60	144,27
Neon	Ne	10	20,183
Nichel	Ni	28	58,69
Oxigen	O	8	16,0000
Osmiu	Os	76	190,2
Fosfor	P	15	30,975
Protactiniu	Pa	91	231
Plumb	Pb	82	207,21
Paladiu	Pd	46	106,7
Poloniu	Po	84	210
Praseodim	Pr	59	140,92
Platin	Pt	78	195,23
Radiu	Ra	88	226,05
Rubidiu	Rb	37	85,48
Reniu	Re	75	186,31
Rodiu	Rh	45	102,91
Radon	Rn	86	222
Ruteniu	Ru	44	101,7
Sulf	S	16	32,06
Stibiu	Sb	51	121,76
Scandiu	Sc	21	44,96
Selen	Se	34	78,96
Siliciu	Si	14	28,06
Samariu	Sm	62	150,43
Staniu	Sn	50	118,70
Stronţiu	Sr	38	87,63
Tantal	Ta	73	180,88
Terbiu	Tb	65	159,2
Telur	Te	52	127,61
Thoriu	Th	90	232,12
Titan	Ti	22	47,90
Taliu	Tl	81	204,39
Tuliu	Tu	69	169,4
Uran	U	92	238,07
Vanadiu	V	23	50,95
Wolfram	W	74	183,92
Xenon	X	54	131,3
Ytriu	Y	39	88,92
Yterbiu	Yb	70	173,04
Ziñc	Zn	30	65,38
Zirconiu	Zr	40	91,22

Elemente descoperite de curând

Tehneţiu	Tc	43	(99)
Prometiu	Pm	61	(145)
Astaţiu	At	85	(210)
Franciu	Fr	87	(223)
Actiniu	Ac	89	227

Elemente transuranice (radioactive, create artificial)

Neptuniu	Np	93	(237)
Plutoniu	Pu	94	(239)
Americiu	Am	95	(243)
Curium	Cm	96	(242)
Berkeliu	Bk	97	(243)
Californiu	Cf	98	(246)
Atheneu	An	99	(247)
Centuriu	Ct	100	(248)

Scanned with OKEN Scanner

5. Sistematizarea elementelor. Cele 100 de elemente nu au proprietăţi complect diferite, ci înrudite. Aceasta a permis ca ele să fie înscrise într'un sistem numit *sistem periodic*, după asemănarea proprietăţilor lor.

In această sistematizare elementele se înscriu în ordinea crescândă a numărului de ordine *(Z)*. Savantul rus D. I. Mendeleev a constatat că proprietăţile chimice şi fizice revin după acelaşi număr de elemente, care poate fi 8, 18 sau 32.

Această periodicitate a proprietăţilor stă la baza sistematizării elementelor, de unde şi numele de *sistem periodic* al elementelor, dat de Mendeleev în 1871.

In clasificarea dată de Mendeleev, complectată cu elementele descoperite ulterior, cele 100 de elemente se găsesc aranjate în 8 coloane verticale, numerotate dela I la VIII, numite grupele sistemului periodic, şi care conţin familii cu proprietăţi asemănătoare. Sistemul cuprinde şi şiruri orizontale, — *perioadele sistemului* — care conţin 8, 18 şi 32 de elemente, corespunzând intervalelor după care revin proprietăţile elementului iniţial.

Sistemul periodic arată gradaţia care există între proprietăţile elementelor şi înlănţuirea lor naturală. Deaceea, studiul unui element trebue făcut totdeauna ţinându-se seama de întreaga familie a sistemului, nu izolat.

Tabela 3 cuprinde tabloul periodic al elementelor, după Mendeleev.

Tabela 3

Tabloul periodic al elementelor, după Mendeleev

Peri-	Grupa								
	I	II	III	V	V	VI	VII	VIII	
1	$_{1}H$						(H)		$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$	$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$		$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}C$		$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	Sc_{21}	Ti_{22}	V_{23}	Cr_{24}	Mn_{25}	Fe_{26} Co_{27} Ni_{28}	
	Cu_{29}	Zn_{30}	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$		$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	Y_{39}	Zr_{40}	Nb_{41}	Mo_{42}	$_{43}Tc$	Ru_{44} Rh_{45} Pd_{46}	
	Ag_{47}	Cd_{48}	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}J$		$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	La_{57}	Hf_{72}	Ta_{73}	W_{74}	Re_{75}	Os_{76} Ir_{77} Pt_{78}	
	Au_{79}	Hg_{80}	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi$	$_{84}Po$	$_{85}At$		$_{86}Rn$
7	$_{87}Fr$	$_{88}Ra$	Ac_{89}	Th_{90}	Pa_{91}	U_{92}			

Lantanidele

Ce_{58}	Pr_{59}	Nd_{60}	Pm_{61}	Sm_{62}	Eu_{63}	Gd_{64}	Tb_{65}	Dy_{66}	Ho_{67}	Er_{68}	Tu_{69}	Yt_{70}	Lu_{71}

Actinidele

Th_{90}	Pa_{91}	U_{92}	Np_{93}	Pu_{94}	Am_{95}	Cm_{96}	Bk_{97}	Cf_{98}	An_{99}	Ct_{100}

Scanned with OKEN Scanner

d) Combinaţie chimică

Elementele se găsesc în natură libere sau, de cele mai multe ori, în combinaţii chimice.

In combinaţii chimice, elementele îşi pierd proprietăţile individuale chimice şi fizice, iar combinaţia chimică rezultată are proprietăţi noi. De exemplu, din reacţia bromului (gaz brun, otrăvitor, greu de respirat) cu sodiul (metal moale de culoarea argintului, care se aprinde în aer), rezultă bromura de sodiu, NaBr o substanţă stabilă, albă, cristalină, solubilă în apă, neotrăvitoare, care poate fi folosită chiar ca medicament.

Materia accesibilă simţurilor noastre este formată din amestecuri de combinaţii sau de elemente. Din amestec, elementele sau combinaţiile se pot separa prin metode fizice, iar din combinaţii elementele se pot separa numai prin metode chimice.

Cea mai mică parte a unei combinaţii chimice care posedă toate proprietăţile ei fizice şi chimice este molecula. O combinaţie chimică se arată în scris printr'o *formulă chimică* rezumând cunoştinţele fundamentale asupra moleculei, şi anume, elementele din care e constituită molecula, raporturile în care ele intră şi chiar modul lor de legare; pe scurt, formula rezumă constituţia şi comportarea moleculei, de exemplu: $K_2[PtCl_6]$.

Greutatea moleculară este suma greutăţilor atomice ale atomilor care intră în compunerea moleculei respective şi deci, cum rezultă din definiţie, este raportul dintre greutatea moleculei şi 1/16 din greutatea atomului de oxigen, (sau aproximativ greutatea atomului de hidrogen). Moleculele sunt formate prin unirea a doi sau mai mulţi atomi ai aceluiaşi element, sau ai mai multor elemente. Atomii se leagă astfel între ei prin schimb de electroni, încât să se formeze configuraţia electronică cea mai stabilă — corespunzând gazelor rare — care au stratul exterior saturat cu 8 electroni.

Când un atom pierde un electron sau mai mulţi, rămâne încărcat pozitiv, cu atâtea sarcini, câţi electroni a pierdut. In acest caz, el se numeşte cation. In cazul sodiului ionul este notat prescurtat Na^+.

El se reprezintă ca în fig 2.

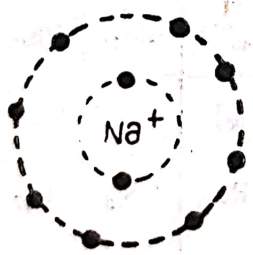


Fig. 2

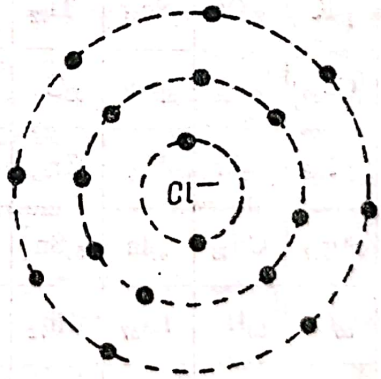


Fig. 3

Dacă atomul de hidrogen îşi pierde singurul lui electron, ionul rezultat H^+ are o singură sarcină pozitivă şi este constituit numai din nucleul atomului de hidrogen: el este numit proton.

Când un atom neutru câştigă un electron, are o sarcină electrică negativă şi constitue un ion negativ sau anion; de exemplu, ionul de clor, reprezentat schematic ca în fig. 3 sau prescurtat Cl^-. La formarea combinaţiilor chimice, elementele pot pierde sau câştiga un număr diferit de electroni, după carac-

Scanned with OKEN Scanner

teristicele fiecărui element. Maximum de electroni care se pot câştiga sau pierde este de opt. Ionii rezultaţi sunt notaţi cu simbolul elementului, urmat de numărul de sarcini ale ionului, astfel: Fe^{3+}, Sb^{5+} etc.

Atomii se leagă între ei, conform următoarelor trei tipuri principale, stabilite convenţional: 1) legături de covalenţă sau homeopolare, 2) de coordinaţie şi 3) electrovalente sau polare. Legăturile electrovalente se numesc şi legături heteropolare.

Fig. 4

1. In legăturile covalente, atomii folosesc în comun câte un electron dela fiecare atom pentru a forma molecula cu configuraţia electronică saturată. Exemplu: în molecula de hidrogen cu doi atomi, se folosesc în comun doi electroni, complectându-se astfel stratul celor doi atomi, aşa cum se vede în fig. 4.

Simplificat, această legătură se reprezintă astfel: H—H.

In molecula de clor, cu doi atomi reprezentată în fig. 5, se folosesc, deasemenea, în comun câte un electron dela fiecare.

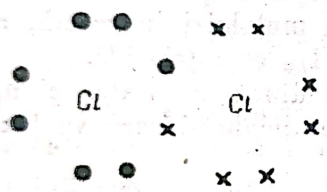


Fig. 5

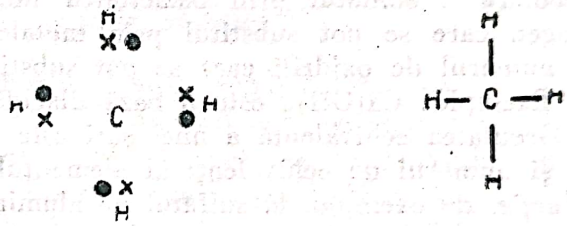


Fig. 6

In mod simplificat, legătura se reprezintă astfel Cl—Cl.

In această reprezentare, electronii unui atom s'au notat cu . iar ai celuilalt cu × pentru a se observa mai bine cum au fost folosiţi în comun. Nu numai moleculele elementelor pot avea legături covalente, ci şi cele ale combinaţiilor organice. In fig. 6 se dă ca exemplu molecula de metan.

2. In legătura coordinativă, un atom pune în comun un dublet de electroni, cum se arată în fig. 7, (reacţia dintre amoniac şi ionul de hidrogen, la formarea

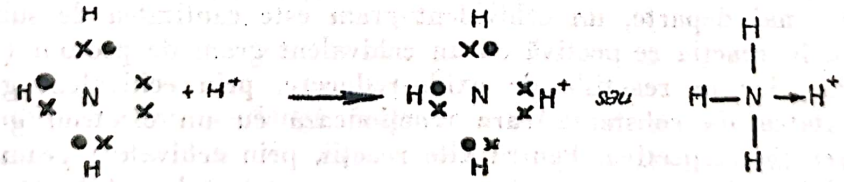


Fig. 7

cationului amoniu). Azotul din amoniac a pus în comun un dublet de electroni care au saturat pătura externă (de altfel unica) a ionului de hidrogen. Legătura se reprezintă printr'o săgeată dela donatorul de electroni spre acceptor.

3. In legăturile polare sau electrovalente, un atom cedează un electron altui atom, pentru ca ambii să-şi satureze straturile electronice exterioare. Exemplu: fig. 8.

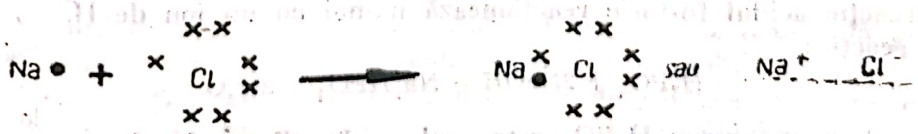


Fig. 8

Atomul de sodiu are acum stratul exterior complect prin faptul că a cedat singurul electron de pe stratul 3 (M); atomul de clor are deasemenea stratul exterior complect, primind un electron dela sodiu.

In această combinaţie se obţin ioni legaţi în molecule prin forţe de atracţie electrostatică, electronul cedat ne mai fiind folosit în comun.

e) Echivalent chimic

Se numeşte echivalent chimic sau greutate echivalentă cantitatea dintr'un element, radical sau moleculă, care se combină sau se substitue unui atom de hidrogen în reacţia considerată.

Deoarece hidrogenul este monovalent, rezultă că:

$$\text{Greutatea echivalentă} = \frac{\text{Greutatea atomului (radicalului sau moleculei)}}{\text{valenţă}}$$

Pentru acizi greutatea echivalentă se va calcula împărţindu-se greutatea moleculară a acidului prin bazicitatea lui, adică prin numărul de atomi de hidrogen care se pot substitui prin metale în reacţia respectivă, iar la baze, prin numărul de oxidrili care se pot substitui prin metaloizi în reacţia respectivă. Exemplu: $Ca(OH)_2$ este o bază diacidă, $Al(OH)_3$ este triacidă.

Greutatea echivalentă a unei sări este raportul dintre greutatea ei moleculară, şi numărul de echivalenţi ai elementului sau radicalului care va lua parte la reacţie, de exemplu, la sulfatul de aluminiu:

$$\text{Greutatea echivalentă} = \frac{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18_2O}{6} = \frac{666,7}{6} = 111,1$$

Exprimată în grame, ea se numeşte echivalent gram.

Unele elemente nu se combină cu hidrogenul, dar se combină cu oxigenul. La determinarea echivalentului chimic, raportarea se face la oxigen, ştiind că oxigenul şi hidrogenul au raportul echivalenţilor —8/1—.

Echivalent gram. Se numeşte echivalent gram cantitatea în grame din elementul sau substanţa respectivă care se combină cu 8 g. de oxigen.

In reacţiile de neutralizare, care sunt reacţii cu schimb de protoni, cum se va vedea mai departe, un echivalent gram este cantitatea de substanţă care reacţionează în reacţia respectivă cu un echivalent gram de protoni (= ion-gram de hidrogen), iar în reacţiile de oxido-reducere, prin echivalent gram se înţelege cantitatea de substanţă care reacţionează cu un electron gram, deasemenea în reacţia respectivă. Pentru alte reacţii, prin echivalent gram se înţelege cantitatea de substanţă care reacţionează cu cantitatea de substanţă corespunzătoare unui proton gram, sau unui electron gram.

Se dau câteva exemple de calcul al echivalenţilor gram:

Pentru calculul echivalentului gram se va ţine neapărat seama de reacţia chimică.

In reacţia:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

echivalentul gram pentru H_3PO_4 este identic cu molecula gram, deoarece în această reacţie acidul fosforic reacţionează numai cu un ion de H.

In reacţia:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

echivalentul gram pentru H_3PO_4 este egal cu $^1/_2$ din molecula gram, deoarece, în această reacţie, acidul fosforic reacţionează cu 2 ioni de H.

Pentru alte reacţii decât cele de neutralizare, echivalentul gram se calculează în mod identic. De exemplu, în reacţia:

$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

echivalentul gram pentru $KMnO_4$ este a cincea parte din molecula gram, deoarece $2KMnO_4$ pun în libertate 5 atomi de oxigen, care corespund la 10 atomi de hidrogeni, respectiv la 10 electroni,

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

In reacţia:

$$3SbCl_3 + KJO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KJ + 3H_2O$$

echivalentul gram pentru KJO_3 este a şasea parte din molecula gram, deoarece iodul dela J^{5+} în iodat, trece la J^- în iodură, primind 6 electroni.

f) Reacţie şi ecuaţie chimică

Pentru scrierea reacţiilor chimice sunt folosite ecuaţiile chimice.

O ecuaţie chimică este formată din doi membri care corespund celor două sisteme ale reacţiei chimice: un sistem iniţial, format din combinaţiile sau elementele care urmează să reacţioneze, înscris în membrul întâi. şi sistemul final rezultat din reacţie, înscris în membrul al doilea al ecuaţiei chimice. Cei doi membri se despart prin semnul egal (=) când transformările care au loc sunt totale, sau prin semnul $\rightleftarrows$ când transformările sunt numai parţiale şi reversibile, adică au loc şi în sens invers. De exemplu, clorul gazos atacă sodiul dând clorura de sodiu. Această transformare este o reacţie chimică totală şi se exprimă prin următoarea ecuaţie chimică:

$$Cl_2 + 2Na = 2NaCl \qquad (1)$$

Carbonatul de calciu se transformă, prin încălzire în vas închis, numai parţial în CaO şi CO_2, deaceea reacţia se scrie astfel:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \qquad (2)$$

Reacţiile chimice indică, pe lângă fenomenul calitativ, şi aspectul cantitativ al reacţiei, fiindcă arată, ca în cazul ecuaţiei (1), că o moleculă de clor ($2 \times 35{,}457 = 70{,}914$ g clor) se uneşte cu doi atomi de sodiu ($2 \times 22{,}997 = 45{,}994$ g sodiu) pentru a forma două molecule de NaCl, sau 116,908 g NaCl.

Reacţiile chimice sunt însoţite totdeauna de o variaţie de energie. Pentru a scrie complect o reacţie chimică, trebue indicată şi variaţia energiei, alături de schimbările materiei. Astfel, ecuaţia (1) devine:

$$Cl_2 + 2Na = 2NaCl; Q = -196 kcal$$

considerând şi variaţia energiei sistemului.

In exemplul de mai sus această variaţie de energie se manifestă prin apariţia a 196 kcal, pentru fiecare moleculă gram de NaCl obţinută.

Astfel de reacţii, care au loc cu degajare de căldură, se numesc reacţii exoterme. Există şi reacţii care au loc cu consum de căldură; ele se numesc reacţii endoterme.

Scanned with OKEN Scanner

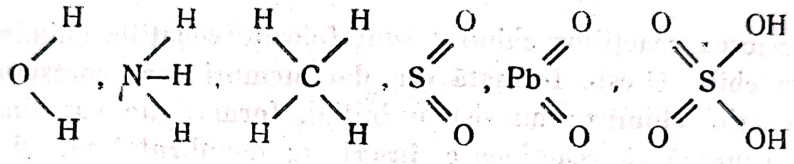
g) Valenţa

Formarea combinaţiilor chimice din elemente are loc din cauza unei energii: *energia chimică.*

Când se combină un atom dintr'un element cu un atom de hidrogen, se zice că elementul este monovalent. Când un atom dintr'un element se combină cu 2, 3... *n*, atomi de hidrogen, se zice că elementul este polivalent. Scrierea se face specificându-se, printr'un indice aşezat după element jos, numărul de atomi care intră în combinaţia respectivă. Exemplu:

$$HCl,\ H_2O,\ NH_3,\ CH_4,\ \text{etc.}$$
$$CO_2,\ PbO_2,\ H_2SO_4,\ \text{etc.}$$

Acestea sunt formulele brute ale combinaţiilor, care arată numai raportul cantitativ dintre elemente. Formulele structurale (valenţiale) arată şi modul de legătură al atomilor din combinaţia chimică.



Unele elemente au o valenţă invariabilă. Aşa este cazul la Na, K, Rb, care sunt constant monovalente, sau Ca, Sr, Ba, care sunt constant bivalente.

Alte elemente au forme de valenţe variabile. Astfel, fierul poate fi Fe^{2+}, Fe^{3+}; staniul poate fi Sn^{4+}, Sn^{2+}, etc. Variaţia valenţei pentru aceste elemente depinde de anumite condiţii în care se găseşte combinaţia. Când elementele au aceeaşi valenţă, se combină atom cu atom: HCl, CaO, AlN, SiC, etc.; când au valenţă diferită şi unul este multiptul celuilalt, se repetă elementul cu valenţă inferioară, până se ajunge la satisfacerea valenţei superioare. De exemplu, H_2O, NH_3, CO_2, OsO_4. Când însă valenţa unuia dintre elemente nu este un multiplu al valenţei celuilalt, se face produsul valenţei elementelor din moleculă şi se împarte multiplul comun cu valenţa fiecărui element, obţinându-se astfel indicele fiecărui atom din moleculă.

Element	*Valenţa*	*Produsul*	*Indice*	*Combinaţie*
Bi	3	$2 \times 3 = 6$	$6/3 = 2$	Bi_2O_3
O	2	$3 \times 2 = 6$	$6/2 = 3$	
P	5	$2 \times 5 = 10$	$10/5 = 2$	P_2O_5
O	2	$5 \times 2 = 10$	$10/2 = 5$	

Valenţă pozitivă, valenţă negativă. Teoria lui Bohr relativă la structura atomului arată că atomul poate pierde cu uşurinţă electronii din ultima, sau din ultima şi penultima orbită (electronii de valenţă) şi atunci atomul rămâne încărcat pozitiv.

Un atom este monovalent pozitiv când pierde un electron, bivalent pozitiv când pierde doi electroni, trivalent pozitiv când pierde trei electroni şi aşa mai departe până la octovalent pozitiv când pierde opt electroni.

Scanned with OKEN Scanner

La clasificarea elementelor în sistemul periodic, grupele naturale cuprind elemente cu valenţa maximă identică. Astfel:

Grupa	I	cuprinde elemente	monovalente
Grupa	II	„ „	bivalente
Grupa	III	„ „	trivalente
„	IV	„ „	tetravalente
„	V	„ „	pentavalente
„	VI	„ „	hexavalente
„	VII	„ „	heptavalente
„	VIII	„ „	octovalente

Elementele care pierd cu uşurinţă electronii de valenţă şi se încarcă pozitiv se numesc elemente electropozitive (K, Na, Cu, Au, etc.); acestea sunt, în general, metalele.

Tot după teoria lui Bohr, elementele pot primi electroni şi atunci devin încărcate electronegativ; ele pot fi monovalente sau polivalente negativ, după numărul de electroni de valenţă pe care îl primesc. In general, metaloizii sunt elemente electronegative (Cl, S, P, C, etc.).

Intre aceste două clase de elemente, metale şi metaloizi, nu există o limită, deoarece unul şi acelaşi element poate primi unul sau mai mulţi electroni şi să se încarce negativ, sau poate pierde unul sau mai mulţi electroni şi să se încarce pozitiv. O comportare sau alta este determinată de condiţiile de reacţionare.

CAPITOLUL II

DISOCIAŢIA ELECTROLITICĂ ŞI TEORIA IONILOR

a) Oxizi, acizi, baze, săruri

Faţă de numărul redus al elementelor (100), numărul combinaţiilor chimice existente în natură şi sintetizate este foarte mare. Ţinându-se seamă de combinaţiile chimice, s'a observat că toate combinaţiile chimice ale materiei inerte se pot include în 4 clase:

1) Clasa oxizilor. Cuprinde combinaţiile elementelor cu oxigenul. De exemplu:

(1)	(2)
Na_2O	Cl_2O
CaO	SO_2
Fe_2O_3	SO_3
PbO_2, etc.	P_2O_5, etc.

Grupa (1) reprezintă oxizii metalelor. Printre alte proprietăţi, ale acestora se citează comportarea analoagă faţă de apă. Astfel aceşti oxizi în contact cu apa dau hidroxizi din clasa combinaţiilor numite *baze.*

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Grupa (2) reprezintă oxizii metaloizilor. In contact cu apa, aceştia dau naştere la acizi.

2) *Clasa bazelor.* Este a doua clasă de combinaţii anorganice care, în soluţii apoase, se caracterizează printr'un caracter alcalin pronunţat.

Scanned with OKEN Scanner

3) Clasa acizilor. Sunt combinaţii care, în mediu apos, au un caracter acid; se obţin din a doua clasă de oxizi ai metaloizilor, tot cu apa:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

4) Clasa sărurilor. Dacă se adaugă un acid la o bază, se obţine în soluţie o sare, iar reacţia chimică executată este o reacţie de neutralizare.

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

b) Ioni

Proprietatea comună a combinaţiilor din cele 4 clase este solubilitatea lor în apă, evident, în grade diferite. Soluţiile obţinute conduc curentul electric, ceeace denotă că molecula combinaţiei se găseşte desfăcută în părţi încărcate electric pozitiv şi negativ.

Atomii şi grupările de atomi, încărcaţi electric pozitiv sau negativ se numesc *ioni,* iar desfacerea în ioni, în soluţie, se numeşte *disociere electrolitică.*

Particulele încărcate pozitiv (+) se numesc *cationi,* iar cele cu sarcini negative (—) se numesc *anioni.*

Ionul elementului se reprezintă prin simbol însoţit sus de numărul de sarcini ale ionului şi de semnul care arată felul sarcinii (+ sau —). Exemplu:

$$Cl^-,\ O^{2-},\ S^{2-},\ N^{3-},\ Ca^{2+},\ Na^+,\ Fe^{3+}$$

Aceeaşi scriere se foloseşte şi în cazul radicalilor:

$$SO_4^{2-},\ NO_3^-,\ PO_4^{3-},\ \text{etc.}$$

Proprietăţile chimice ale soluţiilor sunt date de proprietăţile ionilor. Majoritatea reacţiilor care au loc în soluţii sunt reacţii între ioni.

c) Soluţii

O soluţie este un amestec omogen de două sau mai multe corpuri, care se formează atunci când corpurile sunt puse în contact. Soluţiile pot fi gazoase, lichide şi solide. In cadrul chimiei analitice interesează mai ales soluţiile lichide, care pot fi apoase şi neapoase.

O soluţie se compune dintr'un solvent şi una sau mai multe substanţe disolvate.

In soluţii există două feluri de interacţiuni:

— între particulele disolvate şi moleculele solventului;

— între particulele disolvate între ele.

1. Interacţiunea dintre particulele disolvate şi solvent. Cu toate că în soluţie solventul şi substanţa solvată nu reacţionează chimic, însă se influenţează reciproc. Acţiunea dintre solvent şi substanţa solvată este de două feluri:

Acţiunea de aproape sau solvatarea. Particulele substanţei disolvate îşi asociază, într'un mod mai mult sau mai puţin stabil, una sau mai multe molecule ale solventului. In cazul soluţiilor apoase, solvatarea se numeşte *hidratare.*

Acţiunea de distanţă. Observaţiile făcute cu raze X au arătat că moleculele unui lichid nu se află într'o stare cu totul desorientată, cum este cazul la gaze, ci formează un fel de reţele cristaline. Ca şi în cristale, moleculele lichidului oscilează în jurul unei poziţii de echilibru, cu singura deosebire că această poziţie de echilibru se schimbă încet. In cazul lichidelor, amplitudinea

Scanned with OKEN Scanner

de mişcare a moleculelor este mai mare decât la cristale, astfel încât moleculele se ciocnesc între ele. Cu cât lichidul se găseşte mai departe de punctul de fierbere cu atât structura cristalină este mai închegată şi deaceea acest fel de structură se numeşte quasicristalină.

Particulele unei substanţe disolvate într'un lichid, prin forţe de atracţie, deranjează această structură quasicristalină. Apa, de exemplu, are o structură ca a cuarţului, varietatea tridimit.

2. *Interacţiunea dintre particulele disolvate.* Dar şi particulele substanţei disolvate se influenţează reciproc. Mai ales când aceste particule au sarcini electrice, ele se pot respinge sau se pot atrage, fără însă a se uni. Aceasta se manifestă printr'o scădere aparentă a numărului particulelor aflate în soluţie, din punct de vedere al diferitelor manifestări.

Presiunea osmotică a acestei soluţii este mai mică decât ar trebui să fie teoretic; la fel, sunt modificate coborîrea punctului de congelare, creşterea punctului de fierbere, conductibilitatea electrică, etc. Ansamblul proprietăţilor soluţiilor se manifestă ca şi cum nu toate particulele aflate în soluţie ar fi active.

Ansamblul tuturor interacţiunilor dintr'o soluţie, dintre solvent şi particulele disolvate şi dintre particule între ele, se numeşte *mediu termodinamic.*

O soluţie se numeşte perfectă, când, prin diluare, variaţia entropiei soluţiei este nulă, deci $dS = 0$ sau, cu alte cuvinte, mediul termodinamic nu se schimbă cu diluaţia. La soluţiile reale, entropia variază prin diluare ($dS \neq 0$). Se poate spune că o soluţie este perfectă dacă, prin diluare, mediul termodinamic nu se schimbă.

3. *Soluţii de electroliţi.* Din punctul de vedere al comportării la disolvare a substanţei, soluţiile se pot clasifica în soluţii de neelectroliţi şi în soluţii de electroliţi. In soluţie, neelectroliţii se găsesc sub formă de molecule sau asociaţii de molecule.

Electroliţii sau conductorii de clasa II-a sunt substanţe care în stare topită sau disolvată conduc curentul electric, datorită disocierii electroliţilor în ioni.

In general, electroliţii sunt substanţe mai mult sau mai puţin heteropolare. Stabilitatea moleculelor heteropolare se datoreşte forţelor electrostatice de atracţie dintre cation şi anion.

Expresia acestei forţe după Coulomb (pentru vid) este următoare:

$$E = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2},$$

în care: r este distanţa dintre cele două sarcini;

e_1 şi e_2 — cele două sarcini.

Cum moleculele heteropolare au numărul sarcinilor pozitive egal cu numărul sarcinilor negative, relaţia devine:

$$E = \frac{e^2}{r^2}.$$

Intr'un mediu cu constanta dielectrică D, forţa de legătură este mai mică, şi anume:

$$E = \frac{e^2}{r^2 \cdot D}.$$

Intr'un mediu cu constanta dielectrică mare, cum este apa ($D = 81$), această forţă fiind micşorată considerabil, molecula se disociază, componenţii ei devenind cu mult mai liberi.

Scanned with OKEN Scanner

Nu toţi electroliţii aduşi în soluţie se disociază total. In aceste cazuri, numai o parte din molecule sunt desfăcute în ioni. Fracţiunea de molecule disociate dintr'o moleculă gram disolvată se numeşte grad de disociaţie (α). El se poate determina din valoarea conductibilităţii electrice a soluţiei şi este egal cu:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

în care:

λ este conductibilitatea echivalentă a soluţiei pentru concentraţia de lucru;

λ_{∞} — conductibilitatea echivalentă a soluţiei pentru diluţie infinită.

Sărurile care sunt total disociate, au $\alpha = 1$. Cei mai mulţi acizi şi baze au $\alpha < 1$; sunt deci electroliţi parţial disociaţi. In aceste cazuri, α creşte cu cât creşte diluţia soluţiei şi se apropie de unitate, la diluţie infinită.

Gradul de disociaţie α se poate defini şi prin raportul dintre numărul m de molecule disociate şi numărul n de molecule disolvate. $\alpha = \frac{m}{n} \cdot 100$.

Această expresie dă gradul de disociaţie în procente.

4. Soluţii saturate. Practic, orice combinaţie, oricât de greu solubilă, se disolvă totuşi într'o oarecare măsură în apă. In aceleaşi condiţii de temperatură, cantitatea disolvită, în apă spre exemplu, este constantă; soluţia care se găseşte în contact cu precipitatul este o soluţie saturată. Soluţiile care au concentraţii mai mici decât cele de saturaţie se numesc soluţii subsaturate sau nesaturate, iar acelea la care concentraţia trece peste concentraţia de saturare, se numesc soluţii suprasaturate.

Concentraţia soluţiilor nesaturate sau suprasaturate rămâne invariabilă atât timp cât ele nu se găsesc în contact cu substanţa disolvată. Dacă la aceste soluţii se adaugă cantităţi din substanţa disolvată, atunci soluţia nesaturată se concentrează, disolvind din substanţă, iar substanţa disolvată se separă din soluţia suprasaturată, scăzând în concentraţie. Imbogăţirea în substanţă a primei soluţii are loc până se ajunge la concentrarea soluţiei saturate, singura soluţie a cărei compoziţie rămâne neschimbată *în prezenţa sării disolvate*. Aceste schimbări între soluţie şi substanţa solidă sunt adevărate atât timp cât temperatura se păstrează constantă, deoarece echilibrul între substanţă şi soluţia ei este în funcţie de temperatură. In general, solubilitatea creşte considerabil cu creşterea temperaturii, dar nu atât de regulat ca disocierea.

Solubilitatea în grame şi în molecule gram. Solubilitatea unei combinaţii se exprimă în mai multe feluri: în grame sau în molecule gram la litrul de soluţie şi la o temperatură dată.

Aşa, de exemplu: din $PbCl_2$, la 20^0, se disolvă 10,85 g/l. La exprimarea solubilităţii în molecule gram, se face raportul între cantitatea de substanţă care se disolvă într'un litru, exprimată în grame, şi greutatea moleculară.

$$\text{Solubilitatea} = \frac{10{,}85}{278{,}124} = 0{,}039 \text{ mol g/l.}$$

Solubilitatea câtorva săruri de plumb exprimată în aceste două moduri este:

$PbSO_4$ la $t = 20°C$, 0,0455 g/l, sau 0,00015 mol g/l;

$PbCrO_4$ la $t = 18°C$, 0,000042 g/l, sau 0,00000013 mol g/l.

Solubilitatea se poate exprima şi exponenţial astfel:

$PbCl_2$ la $t = 20°C$, 10,85 g/l, sau $3{,}9.10^{-2}$ mol g/l;

$PbSO_4$ la $t = 20°C$, $4{,}55.10^{-2}$ g/l, sau $1{,}5.10^{-4}$ mol g/l;

$PbCrO_4$ la $t = 18°C$, $4{,}2.10^{-5}$ g/l, sau $1{,}3.10^{-7}$ mol g/l.

Scanned with OKEN Scanner

5. Soluţii molare şi normale. Ţinându-se seama de solubilitatea diferitelor combinaţii, se pot prepara soluţii de concentraţie datorită, luându-se din substanţa disolvată o greutate egală cu molecula gram, respectiv cu echivalentul gram.

Soluţii molare sunt soluţiile care cuprind disolvat la un litru de soluţie o moleculă gram, un multiplu sau o fracţiune din molecula gram. Concentraţia acestor soluţii se notează cu m, $2m$, $3m$, etc., respectiv $m/2$, $m/4$, $m/10$, $m/100$, etc.

Pentru a se prepara soluţii molare, de ex. de NaOH, $FeCl_3$, etc., se cântăreşte din fiecare substanţă o greutate egală cu molecula gram (respectiv: 40,005 g NaOH; 162,511 g $FeCl_3$, etc.), se disolvă în apă şi se aduce la 1000 ml soluţie.

Soluţiile normale cuprind disolvat, la litru de soluţie, o greutate egală cu echivalentul gram. Concentraţia acestor soluţii se notează cu n. O soluţie poate cuprinde multiplii sau fracţii din echivalentul gram; concentraţia se notează cu $2n$, $3n$, etc., respectiv $n/2$, $n/5$, $n/10$, $n/100$, etc.

Pentru a se prepara, de exemplu, o soluţie normală din substanţele de mai sus, se cântăreşte din fiecare o greutate egală cu echivalentul gram, respectiv:

$$\frac{40{,}005}{1}\ \text{g NaOH};\quad \frac{162{,}511}{3}\ \text{g } FeCl_3$$

se disolvă în apă şi se aduce la 1000 ml soluţie.

d) Bazele teoretice ale disolvării precipitatelor

Pentru analiză este la fel de importantă, atât formarea precipitatelor, cât şi disolvarea lor. Prin folosirea unor electroliţi, se pot aduce în soluţie, combinaţiile greu solubile. Această solubilizare se poate explica ţinându-se seama, pe de o parte, de echilibrele create în soluţie prin disocierea diferitelor combinaţii prezente, iar pe de altă parte de produsul de solubilitate al combinaţiei greu solubile.

In general, astfel de disolvări sunt datorite dispariţiei din soluţie cel puţin a unui ion din molecula substanţei greu solubile, prin cointeresarea lui în molecule nedisociate.

Să se examineze primul caz: la adăugirea de acid azotic sau azotat de potasiu la clorură de argint, aceasta ar urma să se solubilizeze datorită următoarelor reacţii:

$$AgCl + HNO_3 \rightleftarrows AgNO_3 + HCl$$
$$AgCl + KNO_3 \rightleftarrows AgNO_3 + KCl$$

Prin reacţiile de dublu schimb (1) şi (2) ar rezulta combinaţii extrem de disociate, care nu favorizează dispariţia din soluţie a ionului de argint, respectiv clor, deci nu are loc o disolvare, decât cel mult dacă se va fi adăugat un mare exces de electrolit. Dar şi în acest caz solubilitatea atinge o valoare extrem de redusă (influenţe interionice).

Exemplul de mai sus ilustrează foarte numeroase cazuri de insolubilizare a combinaţiilor greu solubile în acizi.

Să se caxmineze un alt caz: adăogând acid clorhidric carbonatului de calciu (obţinut ca precipitat alb, prin amestecarea unei soluţii care cuprinde ionul calciu, cu soluţia unui carbonat alcalin) se observă o disolvare cu efervescenţă. Are loc următoarea reacţie:

$$CaCO_3 + 2(H^+ + Cl^-) = H_2CO_3 + (Ca^{2+} + 2Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

Printre combinaţiile rezultate, există o combinaţie puţin disociată acidul carbonic (H_2CO_3), care fiind şi nestabilă se descompune în CO_2 şi H_2O. Adevărata disolvare trebue considerată astfel: carbonatul de calciu are o solubilitate determinată, astfel încât în soluţie, pentru moleculele de $CaCO_3$ disolvat, există următorul echilibru:

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (3)$$

Ionii de hidrogen (H^+) aduşi de soluţia acidului clorhidric reacţionează cu anionul CO_3^{2-}, după ecuaţia:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

Anionul CO_3^{2-} al sării greu solubile ($CaCO_3$) este transformat într'o moleculă slab disociată (H_2CO_3), iar soluţia sărăceşte în CO_3^{2-}. Pe măsură ce în reacţia (3) se produce un desechilibru, se disolvă în apă o nouă porţiune de $CaCO_3$, iar solubilizarea continuă până la complecta dispariţie a precipitatului de $CaCO_3$. Aceeaşi solubilizare se produce chiar dacă se foloseşte un acid mai slab decât acidul clorhidric, cum este acidul acetic, deoarece acidul carbonic (H_2CO_3) este mai slab disociat decât acesta.

Exemplul ilustrează o serie de cazuri de disolvare a precipitatelor în acizi mai tari decât acidul sării greu solubile.

Fie un alt caz; oxalatul de argint are o anumită solubilitate în apă; pentru moleculele disolvate, în soluţia precipitatului apare următorul echilibru:

$$Ag_2C_2O_4 \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + 2Ag^+ \qquad (1)$$

Dacă la acest sistem se adaugă acid acetic, nu se observă o disolvare şi aceasta datorită faptului că acidul sării greu solubile este mai tare ca acidul adăugat, astfel încât ionii de hidrogen, furnizaţi de acidul acetic, nu determină un consum de anioni $C_2O_4^{2-}$ cu formare de molecule nedisociate de acid oxalic ($C_2O_4H_2$) şi atunci tot procesul disolvării este nul.

Acest exemplu ilustrează o altă serie de cazuri de insolubilizare de precipitate, în acizi mai slabi decât acidul sării greu solubile (CaC_2O_4 în acid acetic, etc.).

Disolvarea sărurilor în acizi se datoreşte deci urmei de substanţă aflată în soluţie care, disociindu-se, permite ionilor să reacţioneze cu ionii acidului adăugat ca solvent. Deci, anionul sării greu solubile, fiind al unui acid mai slab decât acidul solvent, se reformează molecula acidului slab şi, prin acest echilibru, o nouă cantitate de precipitat trece în soluţie, iar disolvarea continuă până la epuizare.

Disolvarea în apă $AB \rightleftarrows A^- + B^+$

Disolventul $MH \rightleftarrows M^- + H^+$

Disolvarea în acid $A^- + H^+ = AH$

Când însă acidul adăugit este mai slab decât cel din molecula combinaţiei greu solubile, procesul anterior nu mai poate avea loc şi disolvarea nu se produce (exemplu: $Ag_2C_2O_4$, CaC_2O_4 sunt insolubile în acid acetic).

Deci, pentru ca disolvarea să aibă loc, trebue ca ionii precipitatului din soluţie să reacţioneze cu ionii substanţei disolvante. Aceasta indică că disolvarea este în funcţie şi de solubilitatea S a sării greu soluble.

Scanned with OKEN Scanner

Fie, de exemplu, Ag_2S care este insolubilă în acid acetic, deşi acidul acetic este un acid mai tare decât hidrogenul sulfurat H_2S. Reacţia de disolvare ar fi:

$$(2Ag^+ + S^{2-}) + 2(CH_3 - COO^- + H^+)$$

dar nu se produce, din cauză că solubilitatea sulfurii de argint este atât de redusă încât în soluţie se găsesc prea puţini ioni de S^{2-} şi reacţia următoare:

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S$$

nu mai poate avea loc.

Deci, afară de raportul gradului de disociere a acidului disolvant, faţă de acidul sării greu solubile, la disolvarea precipitatului, solubilitatea S a combinaţiei greu solubile are un rol covârşitor.

In adevăr Ag_2CO_3, care la 25^0 se disolvă în proporţie de $2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mol g/l. este solubil în acid acetic, pe când Ag_2S care se disolvă abia în proporţie de $3{,}4 \cdot 10^{-17}$ mol g/l, nu se disolvă în acid acetic. Diferenţa de comportare faţă de acelaşi solvent este cauzată numai de diferenţa de solubilitate a combinaţiilor Ag_2CO_3 şi Ag_2S, deci de S, deoarece acidul acetic este mai tare decât H_2CO_3 şi H_2S.

In cele de mai sus s'a văzut că disolvarea unui precipitat este datorită unei reacţii de dublu schimb al părţilor moleculei precipitatului, cu părţile (ionii) disolvantului. Există însă o categorie de reacţii de disolvare care se bazează pe formarea de combinaţii de ordin superior, solubile. Exemplele sunt foarte numeroase. Astfel, AgCl se disolvă în cianură de potasiu sau în amoniac. prin formarea unor combinaţii complexe.

$$AgCl + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl$$
$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]\,Cl + 2H_2O, \text{ etc}$$

Asemenea clorurii de argint se comportă un număr mare de combinaţii ale argintului.

CAPITOLUL III

ECHILIBRE IN SOLUŢIE

a) Reacţii totale şi reacţii parţiale

Reacţiile la care, după stabilirea echilibrului, randamentul este 100%, se numesc *reacţii totale* sau *ireversibile.*

Obţinerea unui randament maxim se întâlneşte în următoarele cazuri:

— una dintre substanţele rezultate este volatilă şi după reacţii părăseşte sistemul:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow;$$

— una dintre substanţele rezultate este greu solubilă şi prin precipitare iese din sistem:

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl \downarrow;$$

— una dintre substanţele rezultate este solubilă, dar este puţin disociată:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCN = 2KNO_3 + Hg(CN)_2 \quad \text{sau}$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \text{ (apa este puţin disociată).}$$

Aceste reacţii nu sunt absolut totale, ci numai practic totale.

Reacţiile la care randamentul este mai mic decât 100% se numesc *reacţii parţiale*. Unele din aceste reacţii sunt *reversibile*.

b) Legea acţiunii maselor

O reacţie este reversibilă dacă substanţele care rezultă pot reacţiona între ele refăcând substanţele iniţiale, deci în reacţia:

$$A + B \rightarrow C + D$$

imediat după formarea primelor molecule din substanţele C şi D, poate avea loc reacţia inversă:

$$C + D \rightarrow A + B$$

Viteza de reacţie dela stânga la dreapta, la temperatură constantă, este proporţională cu numărul ciocnirilor dintre moleculele A şi moleculele B. Prin calculul probabilităţii, se arată că acest număr este proporţional cu produsul concentraţiilor molare ale substanţelor care reacţionează, astfel:

$$v_1 = k_1[A][B]$$

în care k_1 este un factor de proporţionalitate dependent de temperatură şi de natura substanţelor, iar [A] şi [B] sunt concentraţiile molare respective.

La fel va fi pentru reacţia în sens invers, se poate scrie:

$$v_2 = k_2\,[C]\,[D]$$

La echilibru cele două viteze sunt egale, deci se poate scrie:

$$v_1 = v_2, \text{ şi } k_1\,[A]\,[B] = k_2\,[C]\,[D]$$

sau:

$$\frac{[C]\,[D]}{A]\,[B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

Această expresie reprezintă legea acţiunii maselor, K_c fiind constanta de echilibru a reacţiei. Pentru cazul general al reacţiei:

$$mA + nB \ldots\ldots \rightleftarrows pC + qD + \ldots\ldots$$

legea acţiunii maselor ia forma:

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q \ldots}{[A]^m \cdot [B]^n \ldots}$$

Constanta K_c se numeşte *constanta clasică de echilibru a reacţiei considerate*. La sisteme gazoase ea variază în funcţie de temperatură şi presiune, iar la soluţii numai în funcţie de temperatură.

Disocierea electroliţilor slabi este o reacţie reversibilă. Pentru reacţia:

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+$$

se poate scrie:

$$\frac{[A^-]\,[B^+]}{[AB]} = K_c$$

In acest caz, K_c se numeşte *constanta clasică de disociere a electrolitului* respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

Fie c concentraţia molară a substanţei disolvate şi α gradul de disociaţie al substanţei, la concentraţia şi temperatura respectivă. Concentraţia substanţei disolvate dar nedisociate [AB], va fi:

$$[AB] = c\ (1 - \alpha),$$

iar concentraţiile ionilor vor fi:

$$[A^-] = \alpha \cdot c \text{ şi } [B^+] = \alpha \cdot c$$

Introducând aceste valori în egalitatea de mai sus, pentru legea acţiunii maselor aplicată disociaţiei electrolitului slab *AB*, se obţine următoarea formă (legea diluţiei lui Ostwald)

$$K = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} c\ .$$

Această formulă arată dependenţa constantei de disociaţie de gradul de disociaţie şi de concentraţie. Ştiind că diluţia este inversul concentraţiei, adică $v = \frac{1}{c}$ (v fiind volumul în care se găseşte disolvată o moleculă gram de substanţă) legea lui Ostwald ia forma:

$$K = \frac{\alpha^2}{v\,(1-\alpha)}\ ,$$ de unde scoţând valoarea lui α avem:

$$\alpha^2 + Kv\,\alpha - Kv = 0 \text{ şi}$$

$$\alpha = -\frac{Kv}{2} + \sqrt{\frac{K^2v^2}{4} + Kv}$$

Variaţia constantei de echilibru, în funcţie de temperatură, a fost găsită empiric de Arrhenius (1889) şi exprimată prin formula $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2}$, care se poate deduce din isochora lui van't Hoff:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

în care:

Q este căldura de reacţie la volum constant (ea variază în general cu temperatura);

R — constanta gazelor;

T — temperatura absolută

Prin integrare se obţine:

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + I;$$

I este constanta de integrare.

Integrând între limitele T_1 şi T_2 se obţine:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \text{ sau:}$$

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T}{T_1 \cdot T_2}$$

Constanta A din formula lui Arrhenius era numită de el *căldură de activare* care trebue comunicată moleculelor pentru a le face să reacţioneze.

Scanned with OKEN Scanner

c) Activitate şi coeficient de activitate

La soluţiile de electroliţi slabi în concentraţii mai mari decât n şi la electroliţi tari în genere, legea acţiunii maselor nu este aplicabilă în mod direct. Disocierea electroliţilor tari este un fenomen care nu se supune legii diluţiei lui Ostwald. Proprietăţile soluţiilor de electroliţi tari sunt bine definite prin alte manifestări ca: presiunea osmotică, coborîrea punctului de congelare, ridicarea punctului de fierbere, conductibilitatea, etc.

Van't Hoff a căutat să extindă şi la soluţii legile gazelor perfecte şi, conform teoriei sale, presiunea osmotică a unei soluţii ar trebui să fie redată de următoarea formulă:

$$P_{teor} = \nu nkT$$

în care:

k este constanta Boltzmann;
T — temperatura absolută;
n — numărul de molecule pe unitatea de volum;
ν — numărul de ioni în care se disociază molecula.

Presiunea osmotică determinată experimental s'a văzut că este mai mică decât presiunea osmotică calculată:

$$P_{exp} < P_{teor} \text{ sau: } P_{exp} = g\nu nkT.$$

Cum νn este proporţional cu concentraţia soluţiei, termenul $g\nu n$ reprezintă o concentraţie micşorată şi $g < 1$. In acest caz, g se numeşte şi coeficient osmotic.

Atât pentru electroliţii tari cât şi pentru cei slabi, legile soluţiilor perfecte nu se aplică, dacă se ia în considerare concentraţia. Concentraţia duce la valori deosebite faţă de cele obţinute experimental şi anume, mai mari pentru: constanta de echilibru la electroliţii slabi, în cazul coborîrii temperaturii de solidificare şi a ridicării temperaturii de fierbere, în cazul presiunii osmotice, etc., la electroliţii tari. Pentru a se înlătura aceste abateri, este suficient să se înlocuiască concentraţia reală c cu o concentraţie fictivă a, astfel încât: $a < c$ şi $a = f \cdot c$ unde $f < 1$; f se numeşte coeficient de activitate al electrolitului iar a se numeşte activitate sau concentraţia activă.

Constanta de echilibru a unei reacţii variază în mică măsură şi cu concentraţia, deci pentru o temperatură constantă există relaţia:

$$K_c = f(c)$$

La soluţii de electroliţi slabi pentru concentraţii mari şi la soluţiile electroliţilor tari, în general, legea acţiunii maselor nu este aplicabilă în mod direct. Din cauza interacţiunii ionilor încărcaţi diferit, aceştia nu se pot manifesta toţi; rezultatul este ca şi cum concentraţiile respective ar fi mai mici. In aceste cazuri, în locul concentraţiilor adevărate intervin concentraţiile active (care se manifestă) sau *activităţile* respective. In acest caz legea acţiunii maselor se formulează astfel:

$$\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = K_a$$

Constanta de echilibru K_a, spre deosebire de K_c depinde numai de temperatura la care are loc reacţia şi se numeşte *constanta termodinamică de echilibru.* Constanta K_c se numeşte *constanta clasică de echilibru.* Concentraţia activă însemnată cu a (activitate) este mai mică decât c.

$$a < c \text{ sau } a = f \cdot c \text{ unde } f < 1$$

Factorul cu care trebue înmulţită concentraţia unei substanţe sau a unui ion, pentru a se obţine activitatea respectivă, se numeşte *coeficient de activitate* f.

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de activitate f depinde de natura substanței, de temperatură și de concentrație. El tinde spre unitate când diluția crește, deci pentru:

$$c \to 0$$

avem:

$$f \to 1 \text{ și } a \to c; \text{ practic } a = c.$$

In concluzie, se poate spune că noțiunea de activitate s'a introdus pentru ca legea Guldberg-Waage să poată fi valabilă pentru reacțiile reversibile, respectiv pentru ca, pe de o parte, legea diluției a lui Ostwald să se aplice la disociația electroliților slabi, iar pe de alta pentru ca legile soluțiilor perfecte să se aplice soluțiilor de electroliți tari.

Noțiunea de coeficient de activitate a fost introdusă pentru prima dată într'un mod pur formal. Mai târziu, legile coeficienților de activitate pentru diferiți electroliți au fost studiate și elaborate pe cale experimentală, după care mai târziu (1915) s'au elaborat și legile teoretice ale coeficienților de activitate (Debye și Hückel).

Mai înainte se emisese teoria potrivit căreia anomalia electroliților tari s'ar datora hidratării ionilor. S'a emis apoi teoria, de altfel verificată și experimental, potrivit căreia disociația electroliților tari este o reacție totală, în care interacțiunile dintre ioni împiedică libera lor manifestare.

După cum Van der Waals explică, micșorarea presiunii unui gaz pe baza atracției intermoleculare, tot astfel teoria modernă a electroliților explică micșorarea presiunii osmotice, față de valoarea calculată, prin interacțiunile ionice. Asemănarea este numai formală, deoarece în timp ce la gaze forțele de atracție moleculară se micșorează foarte repede odată cu creșterea distanței, forțele interionice se micșorează numai cu inversul pătratului distanței, fiind de natură electrostatică. Din cauza acestor forțe electrostatice, are loc o repartiție a sarcinilor electrice de un semn, în jurul unui ion de semn contrar, caracterizată prin existența unui *nor de ioni*. In ultima analiză, această imagine se bazează pe faptul că la distanța r de un ion oarecare și la timpul t, probabilitatea existenței unui ion de semn contrar este mai mare decât pentru un ion de același semn. Există deci un fel de legătură între ionul central și ionii de semn contrar, legătură de altă natură decât în combinațiile chimice și a cărei intensitate scade pe măsură ce distanța crește. Prin urmare, un ion oarecare este înconjurat de un nor de ioni de semn contrar; acest nor are o densitate electrică și o sarcină medie, în timp, egală cu cea a ionului central.

Legea după care scade densitatea electrică a norului de ioni, în funcție de distanță, este

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{\sqrt{DkT}}{\sqrt{4\pi e^2}\sqrt{\Sigma n_i Z_i^2}},$$

în care:

D este constanta dielectrică a solventului;

k — constanta Boltzmann; $(1{,}38 \cdot 10^{-16})$

T — temperatura absolută;

e — sarcina elementară de electricitate, $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ U.E.S.

n_i — numărul de ioni de specia i/ml;

z — valența electrochimică a ionului de specie i. Există deci o însumare a produsului $n \cdot z^2$, pentru toți ionii prezenți;

$\frac{1}{\chi}$ grosimea norului de ioni. (raza).

Dacă se introduc concentraţiile moleculare $m = \frac{n \cdot 1000}{N}$ în care N este numărul lui Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$) şi forţa ionică $J = \frac{1}{2} \cdot \sum m \cdot z^2$; relaţia de mai sus devine:

$$\frac{1}{\chi} = 2{,}81 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot T}{2J}} \ cm.$$

Se vede, că pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte, grosimea norului de ioni scade.

Legea dependenţei valorii coeficientului de activitate f, de concentraţia soluţiei, pleacă dela ideea unor forţe interionice presupunându-se pe de o parte, că diametrul ionului se poate neglija faţă de grosimea norului de ioni, iar pe de altă parte că energia potenţială a ionilor se poate neglija faţă de energia lor termică.

Aceste ultime considerente sunt valabile pentru soluţii diluate, şi expresia legilor coeficientului de activitate, în acest caz, pentru ionii de specia i este următoarea:

$$-\log f_i = \frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 \cdot T^3}} \cdot z_i^2 \sqrt{2J}$$

Punând $\frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 \cdot T^3}} \cdot \sqrt{2} = A$, se obţine; $-\log f_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}$.

Pentru 20°, $A = 0{,}505$ deci, $-\log f_i = 0{,}505 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}$.

Valoarea coeficientului de activitate respectiv activitatea unui ion depinde de concentraţia (prezenţa) tuturor ionilor existenţi în soluţie (interacţiune ionică) şi scade odată cu creşterea concentraţiei.

Din expresia care dă grosimea norului de ioni $\frac{1}{\chi}$, se vede, că odată cu creşterea concentraţiei, grosimea acestui nor scade, şi de exemplu pentru o soluţie de concentraţie $c = 0{,}1$ molar şi pentru un electrolit de tipul 1—1 de exemplu HCl, KCl, etc. $\frac{1}{X} \sim 10^{-7}$, adică grosimea norului de ioni ajunge de ordinul de mărime al diametrului ionului.

Pentru soluţii mai concentrate, în expresia legii coeficientului de activitate va trebui să intre şi diametrul ionului.

$$-\log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{J}}{1 + 0{,}327 \cdot 10^8 a_i \cdot \sqrt{J}}$$

unde a_i este diametrul ionului de specia i.

Importanţa teoriei moderne a electroliţilor pentru chimistul analist, constă în faptul că acesta trebue să ţină seama în operaţiile analitice care au drept scop identificarea, respectiv dozarea unui anumit ion, de prezenţa în soluţie a tuturor ionilor existenţi.

De foarte multe ori, pentru chimistul analist, problema identificării, respectiv dozării unui anumit ion, se complică mult, tocmai din cauza prezenţei altor ioni în soluţie. Interacţiunile ionilor străini se manifestă câteodată prin existenţa unor combinaţii cu ionul care se analizează. Aceste interacţiuni, deşi sunt numai de natură electrostatică, sunt suficient de puternice pentru a îm-

Scanned with OKEN Scanner

piedica libera manifestare a ionului care se analizează. Din aceste motive, sensibilitatea şi specificitatea reactivilor este în general limitată.

d) Modificarea echilibrului unei reacţii reversibile

Echilibrul într'o reacţie reversibilă se poate modifica fără a se schimba temperatura la care are loc reacţia. Cazurile limită, când reacţia nu are loc şi când reacţia devine totală, nu se obţin practic; echilibrul se poate deplasa spre stânga sau spre dreapta.

Fie reacţia reversibilă:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

cu constanta de echilibru:

$$K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}.$$

Prin adausul uneia dintre substanţele care rezultă (C sau D), echilibrul este împins spre stânga.

Raţionamentul se face considerându-se formula de echilibru: dacă creşte numărătorul, pentru ca constanta de echilibru să nu-şi schimbe valoarea, trebue să crească şi numitorul; în acest caz echilibrul reacţiei este deplasat spre stânga, randamentul este micşorat (dacă creşte concentraţia lui C sau D, va creşte şi viteza reacţiei dela dreapta spre stânga).

Prin înlăturarea din sistem a uneia din substanţele care rezultă randamentul se poate mări. Micşorându-se numărătorul, trebue să se micşoreze şi numitorul, echilibrul este deplasat spre dreapta şi randamentul este mărit (dacă scade concentraţia lui C sau D, va scade viteza reacţiei dela dreapta spre stânga). Indepărtarea din sistem este posibilă dacă se îndeplineşte vreuna din cele 3 condiţii ale reacţiilor totale, arătate anterior (pag. 21).

Indepărtarea din reacţie a uneia dintre substanţele rezultate se poate face şi cu ajutorul unui disolvant selectiv, care însă să nu solve niciun alt partener al reacţiei.

Echilibrul mai poate fi deplasat spre dreapta mărindu-se concentraţia unei substanţe care intră în reacţie.

In reacţia:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2SO_4 + BaCO_3$$

echilibrul este extrem de mult deplasat spre stânga, cu atât mai mult cu cât $BaSO_4$ este mai greu solubil decât $BaCO_3$. Constanta de echilibru a acestei reacţii va fi următoarea:

$$K = \frac{[Na_2SO_4]\,[BaCO_3]}{[BaSO_4]\,Na_2CO_3]}, \text{ de unde:}$$

$$[BaCO_3] = K \cdot \frac{[BaSO_4]\,[Na_2CO_3]}{[Na_2SO_4]},$$

sau:

$$[Na_2SO_4] = K \cdot \frac{[BaSO_4]\,[Na_2CO_3]}{[BaCO_3]}$$

Rezultă aşadar, că pentru a trece tot Ba^{2+} din sulfat în carbonat, uşor de descompus cu acid clorhidric de exemplu, sau pentru a trece tot SO_4^{2-} din sulfat de bariu greu solubil, în sulfat de sodiu solubil, va trebui să fie folosită o cantitate mare de carbonat de sodiu, fie fierbând timp mai îndelungat, fie prin topire. Deci un echilibru puternic, deplasat spre stânga, poate

Scanned with OKEN Scanner

fi deplasat spre dreapta, mărind concentrația unuia dintre participanții la reacție, adică a reactivului.

In legătură cu acțiunea pe care o are concentrația unor ioni asupra poziției echilibrului se dau următoarele exemple:

1. H_2S este un acid slab care se disociază în două trepte:

$$H_2S \rightleftarrows SH^- + H^+ ; \qquad K_1 = \frac{[HS^-]\,[H^+]}{[H_2S]}$$

$$HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+ \qquad K_1 = \frac{[S^{2-}]\,[H^+]}{[HS^-]}$$

sau în ansamblu:

$$H_2S \rightleftarrows S^{2-} + 2H^+ ;$$

deci

$$\frac{[S^{2-}]\,[H^+]^2}{[H_2S]} = = K_1 . K_2$$

Prin adugarea unui acid (acid clorhidric) în soluție, concentrația în ioni de hidrogen $[H^+]$ crește; disociația moleculelor de hidrogen sulfurat este retrogradată, concentrația ionilor S^{2-} scade și devine insuficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a III-a analitică, ale căror sulfuri sunt mai solubile; concentrația rămâne însă suficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a II-a și I-a analitică, ale căror sulfuri sunt mai greu solubile. Deaceea, separarea prin precipitare a acestor grupe cu hidrogen sulfurat se face în mediu acid, respectiv în soluție acidulată cu acid clorhidric.

Prin adăugirea unei baze (NH_4OH), ionii H^+ proveniți din H_2S formează cu ionii de OH^- proveniți din bază (NH_4OH) molecule de apă practic nedisociate; disocierea moleculelor H_2S crește, fiindcă din sistem sunt înlăturați ionii H^+. Din această cauză crește și concentrația ionilor S^{2-} până devine suficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a III-a analitică. Deaceea precipitarea grupei a III-a are loc numai în mediu alcalin respectiv în soluție alcalinizată cu amoniac.

2. Sărurile cobaltoase tratate cu sulfocianuri alcaline, solubile, formează sulfocianura cobaltoasă, solubilă, colorată în roz:

$$CoSO_4 + 2\,NH_4SCN = Co(SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Aceasta, tratată cu un exces de sulfocianură alcalină, formează un complex, colorat în albastru intens, solubil:

$$Co(SCN)_2 + 2\,NH_4SCN \rightleftarrows (NH_4)_2\,[Co(SCN)_4]$$

Sarea complexă tetrasulfocianocobaltoasă este însă instabilă și se descompune ușor în cele două sulfocianuri:

$$(NH_4)_2\,[Co(SCN)_4] \rightleftarrows Co(SCN)_2 + 2\,NH_4SCN$$

Deaceea este necesar un mare exces de sulfocianură de amoniu (NH_4SCN) pentru a se menține nedisociate moleculele de $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ de culoare albastră.

3. Acidul tartric tratat cu o sare de potasiu, formează tartratul acid de potasiu (greu solubil în apă) și acidul respectiv: $HOOC—(CHOH)_2—COOH + KCl \rightleftarrows KOOC—(CHOH)_2—COOH + HCl$.

Constanta de echilibru este dată de expresia

$$\frac{[KOOC - (CHOH)_2 - COOH]\,[HCl]}{[HOOC - (CHOH)_2 - COOH]\,[KCl]} = K$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia este reversibilă, din cauză că acidul clorhidric rezultat, reacţionând cu tartratul acid de potasiu, reface acidul tartric. Randamentul este foarte mic şi cantitatea de tartrat acid de potasiu obţinută este sub limita de solubilitate.

In consecinţă, în aceste condiţii ionul K^+ nu precipită ca tartrat acid. Pentru a se mări randamentul, respectiv pentru a se forma precipitat suficient, echilibrul trebue să se deplaseze spre dreapta, prin îndepărtarea ionilor H^+. Aceasta se face adăugîndu-se în soluţie acetat de sodiu, care consumă ionii H^+ formând acid acetic, puţin disociat şi care nu reacţionează cu tartratul acid de potasiu şi sarea respectivă de sodiu

$$HCl + CH_3 - COONa = CH_3 - COOH + NaCl$$

4. Prepararea acidului clorhidric dintr'o clorură şi acid sulfuric:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows HCl + NaHSO_4$$

Deoarece acidul clorhidric şi acidul sulfuric sunt de tărie practic egală, reacţia ar trebui să fie reversibilă. Iniţial randamentul este în adevăr foarte slab, când căldura care se degajă produce îndepărtarea acidului clorhidric volatil şi reacţia devine practic totală.

e) Acizi şi baze

Incă din epoca alchimiei, acizii au fost definiţi ca substanţe cu gust acru, care înroşesc hârtia albastră de turnesol. In mod corespunzător, bazele sunt definite ca substanţe cu gust leşietic, care albăstresc hârtia roşie de turnesol.

Ostwald defineşte acidul ca o combinaţie a hidrogenului, care, în soluţie apoasă, disociază ioni de hidrogen H^+, iar baza ca o combinaţie a oxigenului şi a hidrogenului, care, în soluţie apoasă, disociază ioni de oxidril OH^-.

Brönsted numeşte acid, orice substanţă care eliberează protoni, iar bază, substanţa capabilă să primească protoni (H^+).

In soluţii apoase, protonul nu se află liber, ci este totdeauna monohidratat formând ionul hidroxoniu sau hidroniu H_3O^+. Hidratarea acestuia este teoretic o reacţie reversibilă, deci:

$$H_3O^+ \rightleftarrows H^+ + H_2O$$

Valoarea constantei de echilibru (dedusă numai prin calcul) este:

$$\frac{[H^+]\,[H_2O]}{[H_3O^+]} = K = 10^{-130}$$

Practic, ionii de hidrogen dintr'o soluţie, pot fi deci consideraţi complect hidrataţi. Totuşi, din cauza comodităţii la scris, ionul de hidrogen se scrie ca nehidratat.

In soluţii apoase, acizii pot fi consideraţi săruri de hidroxoniu. La disocierea unui acid, conform definiţiei lui Brönsted rezultă:

$$\underset{\text{acid}_1}{CH_3 - COOH} + \underset{\text{bază}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{bază}_1}{CH_3 - COO^-} + \underset{\text{ac d}_2}{H_3O^+}$$

sau reacţia

$$\underset{\text{bază}_1}{NH_3} + \underset{\text{acid}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{acid}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{bază}_2}{OH^-}$$

Apa deci poate funcţiona, după împrejurări, ca acid sau ca bază.

1. Clasificarea acizilor şi bazelor după tărie. După cum s'a spus anterior, acizii şi bazele nu sunt egal disociaţi. După acest criteriu, ei se pot clasifica în:

Acizi (baze) { tari (practic total disociaţi)
parţial disociaţi { mijlocii ($K > 10^{-5}$)
slabi şi foarte slabi ($K < 10^{-5}$)

Acizi tari sunt: HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3.

Acizi de tărie mijlocie sunt o serie de acizi organici, de ex. acidul formic, lactic, fumaric, etc.

Acizi slabi şi foarte slabi sunt: H_2CO_3, H_3BO_3, H_2S, HClO şi unii acizi organici, exemplu fenolftaleina, acidul dietilbarbituric, etc.

Baze tari sunt hidroxizii alcalini (NaOH, KOH), alcalinopământoşi şi bazele organice de forma: $[NR_4]OH$, unde R este un radical alchilic (tetraalchilamoniu), de exemplu $[N(CH_3)_4]$ OH.

Baze mijlocii sunt de ex. etilendiamina, metilamina, etc.

Baze slabe şi foarte slabe sunt hidroxidul de amoniu (NH_4OH), mulţi alcaloizi şi baze organice, ca de ex. anilina, toluidina, etc.

2. *Valenţa acizilor şi a bazelor.* Un al doilea criteriu de clasificare a acizilor şi bazelor este criteriul valenţei. Există acizi monobazici, cu un singur atom de hidrogen ionizabil şi acizi polibazici, cu mai mulţi atomi de hidrogen ionizabili.

Acizi { monobazici: HCl, HJ, HClO, CH_3 —COOH, etc.
polibazici: { bibazici: H_2SO_4, H_2CO_3, $(HOOC)_2$, etc.
tribazici: H_3PO_4, H_3AsO_4, etc.
monobazici: HCl, HJ, HClO, CH_3, —COOH, etc.

Analog există:

Baze { monoacide: NaOH, KOH, NH_4OH, etc.
poliacide: { biacide: $Ca(OH)_2$ etc.
triacide: $Al(OH)_3$, etc.

Disocierea acizilor polibazici şi a bazelor poliacide, are loc în mai multe trepte; în prima treaptă nu se ionizează decât un singur ion de hidrogen, respectiv de oxidril, deci pentru un acid bibazic există relaţia:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

In treapta a doua, se desparte încă un ion de hidrogen (oxidril):

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

Constantele respective de disociere sunt:

$$K_1 = \frac{[AH^-]\,[H^+]}{[H_2A]} \quad \text{şi} \quad K_2 = \frac{[A^{-2}]\,[H^+]}{[AH^-]}$$

Ele nu sunt egale. In general, K_2 este mai mic decât K_1, K_3 este mai mic decât K_2, etc. Aceleaşi constatări sunt valabile şi la baze.

In general, disocierea la treptele următoare are loc numai la diluţii mari şi foarte mari. Excepţie, în această privinţă, face acidul sulfuric, care disociază *practic* deodată ambii ioni de hidrogen:

$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Excepţie fac deasemenea, toţi heteropoliacizii (R. Ripan şi C. Liteanu).

Pe baza acestei disociaţii treptate se explică formarea la neutralizare, a sărurilor acide şi bazice; în acest caz hidrogenii acidului sunt numai în parte înlocuiţi prin alţi cationi, respectiv oxidrilii bazei sunt numai în parte înlocuiţi cu anioni. Prin încălzire, disociaţia acizilor (bazelor) parţial disociaţi, devine mai puternică. Echilibrul este deplasat spre dreapta şi, în consecinţă, creşte K (conform izochorei lui Van't Hoff).

f) Amfoliţi

Se numesc substanţe amfotere sau amfoliţi, substanţele care pot fie să primească, fie să elibereze protoni, sau, după Ostwald, substanţele care în soluţie apoasă se disociază, eliberând fie ioni de hidrogen, fie ioni de oxidril. Schema unui amfolit ar fi deci:

$$\text{amfolit—OH}$$

El se poate disocia în două moduri:

$$\text{amfolit—OH} \rightleftarrows \text{amfolit—O}^- + \text{H}^+$$

sau

$$\text{amfolit} - \text{OH} \rightleftarrows \text{amfolit}^+ + \text{OH}^-$$

In soluţia apoasă, predomină fie caracterul acid, fie caracterul bazic al amfolitului, în funcţie de concentraţia în ioni de hidrogen a soluţiei.

Amfoliţii sunt importanţi în chimia analitică prin dubla lor solubilitate, atât în acizi, cât şi în baze. In această privinţă, mai importanţi sunt:

$$Pb(OH)_2,\ Sn(OH)_2,\ Al(OH)_3,\ Cr(OH)_3,\ Zn(OH)_2$$

Aceşti hidroxizi se obţin sub formă de precipitate, prin tratarea unei sări, a metalului respectiv, cu o bază tare. Prin tratarea unui astfel de precipitat cu un acid, el se disolvă, funcţionând ca o bază:

$$Zn(OH)_2 + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H_2O$$

Prin tratare cu o bază tare, el se disolvă deasemenea, funcţionând de astădată ca acid, formând tetrahidroxozincatul de sodiu, după reacţia:

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2\,[Zn(OH)_4]$$

Această disociere a amfoliţilor poate avea loc şi în trepte aşa cum este cazul acizilor şi bazelor polivalente, obţinându-se astfel săruri bazice sau acide.

Amfoliţii sunt importanţi şi în biochimie. Ei se întâlnesc totdeauna în lichidele organismelor. Substanţele proteice care intră în alcătuirea organismelor sunt formate din aminoacizi, combinaţii tipic amfotere. Rolul lor este de a menţine constantă aciditatea sau bazicitatea lichidelor din organism, atunci când o variaţie prea mare a acidităţii (bazicităţii) lichidelor organismelor ar provoca desechilibre serioase, ceeace ar aduce stări patologice şi chiar moartea.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

APA COMPONENT AL SOLUȚIEI

a) Disocierea apei

Apa obișnuită conduce curentul electric, deoarece ea conține săruri ca impurități. Apa este conducătoare, chiar dacă este distilată, din cauza bioxidului de carbon provenit din aer. Acidul carbonic format prin absorbția bioxidului de carbon se disociază și din cauza ionilor, apa conduce curentul.

S'a constatat că și apa absolut pură, distilată în vase de platină și la adăpost de aer, respectiv de CO_2 (apa Kohlrausch, apa pentru conductibilitate), conduce încă curentul, însă în foarte mică măsură. Rezistența electrică a unui fir de apă pură, cu lungimea de un centimetru, este egală cu rezistența unui fir de cupru, de aceeași secțiune și de o lungime egală cu de 3 750 pri ecuatorul pământului.

Conductibilitatea apei nu se poate explica decât, dacă se admite că apa este disociată, ca un electrolit.

Apa se disociază astfel:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

sau

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

deoarece ionul H^+ nu se găsește liber. Constanta de disociere va fi:

$$Kc = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O}$$

Valoarea acestei constante este foarte mică (numărătorul fiind atât de mic față de numitor); prin disocierea unei părți atât de mici de apă, concentrația apei nedisociate nu variază în mod sensibil; $[H_2O]$ poate fi considerată constantă. Pentru o anumită temperatură, va fi constant și produsul:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_c\,[H_2O] = K_{aq}$$

Valoarea constantei K_{aq} care se numește ***produs ionic al apei***, determinată la 22°C, este egală cu 10^{-14}:

$$K_{aq} = 10^{-14}$$

Relația stabilită anterioară între K_c și α, pentru un electrolit slab (legea diluției lui Ostwald), este următoarea:

$$Kc = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c$$

Gradul de disociație a unui astfel de electrolit este:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită (conductibilitatea echivalentă limită) pentru apă este deci:

$$\lambda_\infty = l_{H^+} + l_{OH^-}$$

La temperatura de 18°C, mobilitatea ionilor apei este:

$$l_{H^+} = 314{,}5 \text{ și } l_{OH^-} = 174$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci pentru această temperatură există

$$\lambda_{\infty} = 314{,}5 + 174 = 488{,}5 \text{ (mho. cm}^2\text{)}$$

Conductibilitatea echivalentă a apei λ s'a determinat tot la 18°C

$$\lambda = 6{,}84 \cdot 10^{-7} \text{(mho . c m}^2\text{)}$$

$$\alpha = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-9}}{483{,}5} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$$

Concentrația molară a apei este egală cu numărul de molecule gram de apă într'un litru de soluție, sau în 1000 ml

$$c = 1\,000 \text{ g} / 18 \text{ g} = 55{,}55 \text{ moli}$$

Constanta de disociere a apei la 18°C este deci:

$$K_c = \frac{(1{,}4 \cdot 10^{-9})^2 \, 55{,}55}{1 - 1{,}4 \cdot 10^{-9}} = 1{,}1 \cdot 10^{-16}$$

și pentru produsul ionic al apei K_{aq}, rezultă:

$$K_{aq} = K_c \, [H_2O] = 1{,}1 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}55 = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$$

Valoarea acestei constante crește cu temperatura; pentru 22°C, ea este după cum s'a spus 10^{-14}; la 0°C, $K_{aq} = 0{,}13 \cdot 10^{-14}$ și la 100°C, $K_{aq} = 74 \cdot 10^{-14}$.

In apa pură, numărul ionilor OH^- trebue să fie egal cu cel al ionilor H^+, fiindcă apa are reacția neutră:

$$[H^+] = [OH^-]$$
$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = K_{aq}$$
$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{aq}}$$

iar pentru temperatura de 22°C

$$[H^+] = [OH-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Concentrația în H^+ liberi (sau OH^- liberi) a apei pure este de 10^{-7} echivalenți gram/litru, sau la 10^7 litri de apă pură, se află o moleculă gram de apă diosciată, respectiv 1,008 g H^+ și 17,008 g OH^-. La 1 mm^3 de apă pură vor fi $(6{,}02 \cdot 10^{10})$ ioni H^+ și tot atâți ioni OH^-.

b) Exponent de hidrogen

Produsul $[H^+]$ $[OH^-]$ se menține constant (la o temperatură dată) chiar dacă în apă se adaugă un acid sau o bază; variază numai $[H^+]$ și în mod invers $[OH^-]$, astfel încât produsul $[H^+]$ $[OH^-]$ să rămână constant. De aici rezultă că tăria (gradul de disociere) atât al acizilor cât și al bazelor, se poate măsura prin concentrația ionilor de hidrogen liberi în acea soluție. Pentru a nu se lucra cu numere prea mici, concentrația ionilor de hidrogen sau de oxidril se exprimă prin logaritmul zecimal cu semn schimbat al acestei concentrații, cum a propus Sörensen. El se numește *exponent de hidrogen*, respectiv de *oxidril* și se notează cu *p*H, respectiv *p*OH.

Scanned with OKEN Scanner

$$pH = -\log [H^+], \text{ de unde: } [H^+] = 10^{-pH}$$

și

$$pOH = -\log [OH^-] \; ; \; [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Cunoscând concentrațiile ionului de hidrogen, se poate calcula *p*H-ul respectiv:

$[H^+] = 10^{-7}$; $pH = 7$

$[H^+] = 2 \cdot 10^{-3}$; $pH = 3 - \log 2 = 2{,}70$

$[H^+] = 5 \cdot 10^{-6}$; $pH = 6 - \log 5 = 5{,}30$

$[H^+] = 8 \cdot 10^{-10}$; $pH = 10 - \log 8 = 9{,}10$

sau în general:

$[H^+] = a \cdot 10^{-n}$; $pH = n - \log a$.

De altfel, pentru concentrația ionilor de hidrogen în cazurile precedente s'ar putea scrie și valorile:

$$[H^+] = 10^{-2{,}70} \; ; \quad [H^+] = 10^{-5{,}30} \; ; \quad [H^+] = 10^{-9{,}10}$$

care sunt identice cu cele dintâi.

In mod absolut analog se definește exponentul de oxidril, *p*OH, ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de oxidril.

Cunoscând *p*H-ul se poate calcula concentrația de hidrogen $[H^+]$:

$pH = 2{,}00$; $[H^+] = 10^{-2}$

$pH = 2{,}72$; $[H^+] = 10^{-2{,}72} = 1{,}906 \cdot 10^{-3}$

$pH = 9{,}26 = 10 - 0{,}74$; $[H^+] = [\text{antilog } 0{,}74] \cdot 10^{-10} = 5{,}496 \; 10^{-10}$

Sau dacă în general avem, $pH = a, b$; $[H^+] = \text{antilog } (1\text{-}b) \cdot 10^{-(a+1)}$

Din cauză că la 22°C există totdeauna egalitatea

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

prin logaritmare se obține:

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = -14$$

sau schimbând semnele

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$$

și deci

$$pH + pOH = 14 \text{ (la 22°C)}$$

sau în general: $pH + pOH = -\log K_{aq}$, pentru orice temperatură.

*p*H-*ul neutru.* Dacă într'o soluție oarecare concentrația ionilor de hidrogen $[H^+]$ este egală cu aceea a ionilor de oxidril $[OH^-]$, se spune că soluția este neutră, adică dacă $[H^+] = [OH^-]$.

Știind că: $K_{aq} = [H^+] [OH^-]$ și deoarece

$[H^+] = [OH^-]$ în cazul disocierii apei rezultă:

$[H] = [OH] = \sqrt{K_{aq}}$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, se poate lega pH-ul neutru de produsul ionic al apei astfel:

$$pH_{neutru} = -\log \sqrt{K_{aq}} \text{ pentru orice temperatură.}$$

Intrucât pentru 22°C, $K_{aq} = 10^{-14}$, urmează că la această temperatură *p*H-ul neutru este egal cu 7.

Valoarea *p*H-ului soluției neutre nu este constantă și egală totdeauna cu 7; *p*H-ul variază cu temperatura și anume α crește prin creșterea temperaturii (se mărește disociația), fapt care duce la creșterea produsului ionic al apei, deci la o scădere a *p*H-ului soluției neutre.

Astfel la diferite temperaturi:

la 0 °C, $K_{aq} = 10^{-14,89}$	$pH_{neutru} = 7,45$
la 22°C, $K_{aq} = 10^{-14}$	$pH_{neutru} = 7,00$
la 100 °C, $K_{aq} = 10^{-12,13}$	$pH_{neutru} = 6,07$

După valoarea *p*H-ului la o anumită temperatură se deduce dacă soluția are reacție acidă sau alcalină. La 22°C dacă

$[H^+] < [OH^-]$; $pH > 7$, soluția are reacție alcalină și dacă
$[H^+] > [OH^-]$; $pH < 7$, soluția are reacție acidă.

c) Hidroliza

Hidroliza este o reacție între ionii apei și ionii unei sări. Acest fenomen se supune legii acțiunii maselor.

Apa se disociază după reacția

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

unde:

$[H^+]\ [OH^-] = K_{aq}$ = o constantă pentru o anumită temperatură.

După natura sării disolvate în apă, hidroliza are loc în diferite moduri:

Disolvând în apă sarea unui acid slab, formată cu o bază tare, anionul acidului va reacționa cu hidrogenul apei, refăcând acidul puțin disociat. De exemplu:

$$(Na^+ + CH_3 - COO^-) + (H^+ + OH^-) \rightleftarrows CH_3 . COOH + (Na^+ + OH^-)$$

Din reacție rezultă cantități echivalente de acid slab și bază tare, deci în soluție se va afla un plus de ioni oxidrili. Prin formarea acidului puțin disociat, scade concentrația ionilor H^-. Pentru ca produsul $[H^+]\ [OH^-]$ să rămână constant, $[OH^-]$ trebue să crească, apa trebue deci să se disocieze în măsură mai mare, până când se stabilește un echilibru. Poziția acestui echilibru depinde de concentrația c a sării disolvate, și de constanta de disociere K_a a acidului slab. Concentrația ionilor de hidrogen după stabilirea echilibrului se poate calcula cu formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{aq} \cdot K_a}{c}} < 10^{-7} \text{ (la 22°C)}$$

și deci soluția va avea o reacție alcalină.

Disolvând în apă o sare a unui acid tare, formată cu o bază slabă, se reface baza puţin disociată; disociaţia apei va creşte, până ce se restabileşte echilibrul, care depinde de concentraţia sării şi de constanta de disociere K a bazei slabe. Un exemplu este:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (H^+ + OH^-) \rightleftarrows NH_4OH + (H^+ + Cl^-)$$

In acest caz, se formează cantităţi echivalente de bază slabă şi de acid tare, în soluţie rezultând deci un plus de ioni H^+. Concentraţia ionilor de hidrogen la echilibru se calculează cu formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{aq} \cdot c}{K_b}} > 10^{-7} \text{ (la 22°C)}$$

şi deci soluţia va avea o reacţie acidă.

In cazul unei sări a unui acid slab, cu o bază slabă, se vor reface atât acidul cât şi baza (ambii disociaţi în mică măsură) reacţionând cu ionii de hidrogen şi oxidril ai apei, până când se stabileşte echilibrul:

$$(NH_4^+ + CH_3 - COO^-) + (H^+ + OH^-) \rightleftarrows CH_3 - COOH + NH_4OH$$

Se poate calcula concentraţia ionilor de hidrogen pentru acest echilibru cu formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{aq} \cdot K_a}{K_b}} \sim 10^{-7} \text{ (la 22°C)}$$

In acest caz deci, hidroliza nu depinde de concentraţia sării.
Dacă acidul şi baza sunt de tărie egală, $K_a = K_b$, atunci:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aq}}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_{aq}} = pH_{neutru}$$

Deci, cu toate că hidroliza are loc, soluţia este neutră.

Sarea formată dintr'un acid tare cu o bază tare nu reacţionează cu ionii apei, pentrucă atât acidul cât şi baza sunt total disociaţi. In acest caz, hidroliza nu are loc şi soluţia este neutră.

Hidroliza creşte cu temperatura, deoarece şi produsul ionic al apei creşte cu temperatura.

Deoarece în reacţia de hidroliză se consumă căldură, este evident că ridicarea temperaturii va provoca creşterea hidrolizei (conform cu izochora lui Van't Hoff).

d) Soluţii tampon

Soluţiile tampon sunt soluţiile care nu-şi modifică sensibil pH-ul când li se adaugă mici cantităţi de acizi tari sau de baze tari, respectiv ioni H^+ sau OH^-.

Ele sunt formate, în general, dintr'un amestec al unui acid slab cu o sare a unui acid slab cu o bază tare (acidul în general este acelaşi, dar aceasta nu este necesar) sau un amestec al unei baze slabe cu o sare a unui acid tare cu o bază slabă (nici aici nu este necesar ca baza să fie aceeaşi).

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul de funcţionare al soluţiilor tampon este următorul:

Fie sarea unui acid slab cu o bază tare în soluţie cu un acid slab: $CH_3—COONa + CH_3—COOH$. Dacă se adaugă HCl şi apoi NaOH amestecul va reacţiona precum urmează:

— adaus de acid clorhidric:

$$(CH_3 — COONa + CH_3 — COOH) + HCl = (NaCl + CH_3 — COOH + CH_3COOH)$$

Practic, pentru fiecare echivalent de HCl, respectiv de H^+, apare un echivalent de $CH_3—COOH$, însă acesta fiind un acid slab, se va disocia mult mai puţin decât un echivalent de H^+.

— adaus de hidroxid de sodiu:

$$(CH_3 — COONa + CH_3 — COOH) + NaOH = (H_2O + CH_3 — COONa + CH_3 — COONa)$$

Pentru fiecare echivalent de NaOH, respectiv de OH^- adăugat, va apărea un echivalent de $CH_3—COONa$, care va fi hidrolizat:

$$CH_3 — COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3 — COOH + NaOH$$

Hidroliza va fi numai parţială şi astfel concentraţia de OH^-, rezultată din hidroliză, va fi mult mai mică decât cea adăugată iniţial prin NaOH.

Fie o soluţie tampon formată dintr'o sare a unei baze slabe cu un acid tare şi o bază slabă:

$$NH_4Cl + NH_4OH$$

Dacă se adaugă şi aici iniţial NaOH, şi apoi HCl reacţia decurge astfel:

$$(NH_4Cl + NH_4OH) + NaOH = (NaCl + NH_4OH + NH_4OH)$$

Practic, pentru fiecare echivalent de NaOH, respectiv de OH^- adăugat, apare un echivalent de NH_4OH; acesta fiind o bază slabă, se va disocia cu mult mai puţin decât un echivalent de OH^-.

$$(NH_4Cl + NH_4OH) + HCl = (H_2O + NH_4Cl + NH_4Cl)$$

Pentru fiecare echivalent de HCl, respectiv H^+ adăugat, va apărea un echivalent de NH_4Cl care va fi hidrolizat:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

dar numai parţial şi astfel concentraţia de H^+ rezultată din hidroliză va fi mult mai mică decât cea adăugată iniţial prin HCl.

In concluzie, soluţiile tampon de ambele tipuri au un component care poate consuma cea mai mare parte de ioni H^+ sau OH^- şi astfel, la adausul acestor ioni în cantităţi relativ mari (ca HCl şi NaOH), *p*H-ul soluţiei tampon se va modifica numai puţin.

Demonstrarea cantitativă a acestei comportări a soluţiilor tampon este următoarea.

Fie următoarea soluţie tampon: HA + NaA

Acidul slab HA se va disocia astfel:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

aplicând legea maselor se obţine:

$$Ka = \frac{[A^-]\,[H^+]}{HA]}$$

de unde

$$[H^+] = Ka \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Disociaţia va fi foarte mult împiedicată de prezenţa sării NaA, care, fiind practic total disociată, ($NaA = A^- + Na^+$) va retrograda cu ionii săi A^-, disociaţia acidului HA.

In aceste condiţii, în formula de mai sus se poate pune:

$$[A^-] = [NaA] \quad \text{şi}$$

$$[HA]_{nedisociat} = [HA]_{total.}$$

Astfel rezultă:

$$[H^+] = Ka.\frac{[HA]}{[NaA]}$$

Deci, în soluţiile tampon, concentraţia în ioni H^+. respectiv *p*H-ul, va depinde numai de raportul concentraţiilor componenţilor şi nu de concentraţiile lor efective, cu condiţia, bineînţeles, să nu se modifice gradul de disociere odată cu variaţia concentraţiei între limitele considerate.

Dacă se presupune că pentru soluţia tampon HA + NaA, $K_a = 10^{-5}$ şi că se adaugă HCl, în proporţie de 10% faţă de NaA; pentru uşurinţa calculului se mai consideră că [HA] = [NaA].

In aceste condiţii, înainte de adausul de HCl există relaţia: $[H^+] = K_a = 10^{-5}$ şi *p*H = 5,0. După adausul de HCl rezultă:

$$[HA] = 100 + 10 = 110$$

$$[NaA] = 100 - 10 = 90$$

atunci:

$$[H^+] = 10^{-5}.\frac{110}{90} = 1{,}22 \cdot 10^{-5} \text{ şi } pH = 4{,}91$$

Adăugând NaOH în proporţie de 10% faţă de HA;

$$[H^+] = 10^{-5} \cdot \frac{90}{110} = 0{,}82 \cdot 19^{-5} \text{ şi } pH = 5{,}09.$$

Se vede că pentru o variaţie a concentraţiei acidului HA sau a sării NaA cu 10%, *p*H-ul a scăzut numai cu 0,08, respectiv a crescut numai cu 0,08.

Cantitativ, puterea de tamponare se exprimă în mai multe moduri.

Unul dintre acestea este coeficientul numit *indicele de tamponare*. După van Slyke acesta este raportul dintre cantitatea de acid (bază) *L* care se adaugă în echivalenţi gram la litru de soluţie, şi variaţia corespunzătoare a *p*H-ului:

$$\text{Indicele de tamponare} = \frac{L}{\triangle pH} = \pi$$

Pentru precizare, se poate scrie:

$$\text{Indicele de tamponare} = \frac{A}{\triangle pH} = \frac{B}{\triangle pH}$$

în care: *A* este adausul de acid:

B — adausul de bază, în echivalenţi la 1000 ml soluţie;

$\triangle pH$ — variaţia *p*H-ului la adausul de bază sau de acid.

De exemplu adăugând 1 ml dintr'o soluţie de HCl *n*/10 la 10 ml de soluţie cu *p*H = 6,2 (de exemplu, lapte), *p*H-ul scade până la 5,4. In acest caz, indicele de tamponare este:

$$\text{Indicele de tamponare} = \frac{10^{-2}}{0{,}8} = 0{,}0125$$

Scanned with OKEN Scanner

In relație s'a înscris cantitatea de acid egală cu 10^{-2} deoarece 1 ml HCl n/10 adăugat la 10 ml de soluție, echivalează cu 10^{-2} echivalenți HCl la 1 000 ml de soluție.

Soluțiile tampon au o importanță foarte mare în agricultură, în unele ramuri ale tehnicei și în biologie. Toate procesele chimice și biologice ale vieții noastre decurg la un *p*H aproape constant. Pentru toate viețuitoarele, o variație bruscă sau prea mare a *p*H-ului este vătămătoare. Organismul uman are un *p*H constant egal cu 7,32, deși în organism pe de o parte se introduc ioni de hidrogen și pe de altă parte aceștia rezultă în urma proceselor biochimice (metabolismului), sub formă de acid lactic, carbonic, etc. Totuși *p*H-ul nu se modifică decât foarte puțin, pentrucă organismul are un sistem foarte bun de tamponare.

In chimia analitică soluțiile tampon prezintă deasemenea o mare importanță. De multe ori în decursul efectuării unor reacții de recunoaștere sau pentru separarea unor elemente de altele, este necesară o anumită concentrație în ioni de hidrogen sau în tot cazul variația concentrației ionilor de hidrogen, să nu treacă peste anumite limite. In aceste cazuri operațiile analitice se fac în soluții tampon. De ex. pentru separarea metalelor trivalente Me^{3+} de metalele bivalente Me^{2+}(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} Mg^{2+}) se vor precipita metalele trivalente ca $Me(OH)_3$ cu NH_4OH până la un anumit *p*H. Dacă *p*H-ul va crește peste o anumită limită vor precipita și metalele bivalente ca $Me(OH)_2$. Ca sursă de ioni OH^- se folosește NH_4OH în prezență de NH_4Cl. Excesul de NH_4OH cu NH_4Cl formează o soluție tampon cu un *p*H alcalin, dar insuficient de ridicat pentru a precipita și $Me(OH)_2$.

Pentru cazul când în această soluție tampon de NH_4OH și NH_4Cl avem $[NH_4OH] = [NH_4Cl]$, avem:

$$[OH] = K_b \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]} = K_b$$

adeca un mare exces de NH_4OH.

$K_b = 1{,}85.10^{5-}$ pentru NH_4OH și deci $[OH] = 1{,}85.10^{-5}$;

*p*OH = 4,3 și *p*H = 9,27 (pentru 22°);

pentru cazul când de ex. $[NH_4Cl] = 4[NH_4OH]$, adecă pentru un exces moderat de NH_4OH:

$$[OH] = 1{,}85.10^{-5} \cdot \frac{1}{4} = 4{,}63.10^{-6};$$

*p*OH = 5,33 și *p*H = 8,67 (pentru 22°).

La aceste valori ale *p*H-ului, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, și Mg^{2+} nu precipită ca hidroxizi. Pentru precipitarea acestor metale ca hidroxizi este necesar un *p*H mai ridicat, respectiv o concentrație în ioni OH^- mai mare.

Tocmai așa se petrec lucrurile la precipitarea în grupa III cationi. Soluția clorhidrică ce o avem după separarea cationilor din grupa II sub formă de sulfuri, se alcalinizează cu NH_4OH în prezență de NH_4Cl. Va trebui să avem un *p*H până la alcalin fiindcă numai așa se vor precipita toate sulfurile grupei III cationi, însă nu prea alcalin pentrucă altfel vor precipita și Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} și Mg^{2+}, ca hidroxizi.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

STUDIUL REACȚIILOR

Din punctul de vedere al naturii reacțiilor acestea se pot clasifica în:

— Reacții cu schimb de protoni.
— Reacții cu formare de precipitate.
— Reacții cu formare de complecși.
— Reacții cu formare de combinații puțin disociate.
— Reacții oxido-reducătoare sau cu schimb de electroni.

Clasificarea reacțiilor în acest mod corespunde, în general, capitolelor din analiza chimică cantitativă (Volumetria).

Alături de aceste cinci categorii fundamentale de reacții, o mare importanță în analiza chimică o au și:

— Reacțiile de dismutație (autooxidoreducere).
— Reacțiile catalitice și
— Reacțiile induse.

a) Reacții cu schimb de protoni

Protonul, așa cum s'a mai spus, este o particulă materială cu masa 1 și cu sarcina electrică 1+. Protonul se notează cu $^{1}_{1}p$ și este identic cu ionul de hidrogen (H^+); acesta nu există în soluții apoase, decât sub forma ionului de hidroxoniu sau hidroniu H_3O^+

Din reacțiile cu schimb de protoni fac parte următoarele categorii de reacții:

— Hidroliza, despre care s'a vorbit anterior.
— Reacțiile de neutralizare, unde din reacția dintr'un acid și o bază se formează o sare și apă. Schema reacției de neutralizare este următoarea:

$$HA + BOH = BA + H_2O.$$

Se vede că protonul acidului HA trece dela anionul A^- la alt anion OH^- formând molecula de apă.

— Reacții de deplasare, unde un acid tare deplasează altul din sarea lui. Acidul deplasat poate fi mai slab decât primul, ca în cazul următor:

$$CH_3 — COONa + HCl = NaCl + CH_3 — COOH$$

sau poate avea aceeași tărie, fiind însă volatil ca în cazul acidului clorhidric.

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

In toate aceste cazuri, protonul trece dela un anion la altul. In reacțiile cu schimb de protoni, se definește ca echivalent gram de substanță, cantitatea de substanță care reacționează cu un proton gram.

b) Reacții cu formare de precipitate

Reacțiile de precipitare sunt reacțiile în care iau naștere și se depun (precipită) combinații greu solubile. In acest caz, unul dintre participanții la reacție iese din sistem. Aceste reacții sunt mai mult sau mai puțin totale, după gradul de insolubilitate al substanței greu solubile care se formează.

Scanned with OKEN Scanner

Totdeauna, la reacţiile de precipitare, numărul particulelor rezultate este mai mic decât numărul particulelor care au intrat în reacţie. De exemplu:

$$\underset{4}{(Fe^{3+} + 3Cl^-)} + \underset{6}{3(Ag^+ + NO_3^-)} = 3AgCl + \underset{4}{(Fe^{3+} + 3NO_3^-)}$$

din zece particule (ioni) au rezultat patru care rămân în soluţie, sau:

$$\underset{3}{(2Na^+ + SO_4^{2-})} + \underset{3}{(Ba^{2+} + 2Cl^-)} = BaSO_4 + \underset{4}{2(Na^+ + Cl^-)}$$

din şase particule (ioni) rezultă patru care rămân în soluţie.

Produs de solubilitate. Solubilitatea unei substanţe este exprimată prin concentraţia soluţiei respective. Concentraţia se poate exprima în mai multe moduri. Cele mai mult folosite sunt:

— exprimarea concentraţiei în grame de substanţă la 100 g soluţie-concentraţie procentuală;

— exprimarea concentraţiei în molecule gram de substanţă la un litru de soluţie-concentraţie molară;

— exprimarea concentraţiei în echivalenţi gram de substanţă într'un litru de soluţie-concentraţie normală.

Pentru săruri greu solubile, se foloseşte o altă mărime caracteristică anume *produsul de solubilitate.* Oricât de greu solubilă ar fi o substanţă, o mică parte este totdeauna disolvată şi pentru electroliţi, disociată în ioni. Notând cu AB concentraţia precipitatului *AB,* disolvat şi disociat, există relaţia:

$$(BA)_{solid} \rightleftarrows (BA)_{dis} = A^- + B^+$$

Se numeşte produs de solubilitate S al substanţei respective, produsul dintre concentraţiile ionilor care rezultă din disocierea porţiunii disolvate a precipitatului substanţei BA, *aflată în soluţie saturată* (soluţia este saturată pentrucă este în contact cu sarea solidă).

$$[A^-] \cdot [B^+] = S \text{ pentru precipitatul BA}$$

Dacă c este concentraţia molară a soluţiei saturate respective, pentru o sare compusă dintr'un singur anion şi un singur cation, conform relaţiei de mai sus, produsul de solubilitate va fi: $S = c^2$ deoarece:

$$[A^-] = c;\ [B^+] = c;\ [AB_{dis}] = c$$

Dacă sarea este compusă din n anioni şi m cationi, disociaţia se va face după ecuaţia:

$$B_mA_n = nA^{m-} + mB^{n+}$$

Produsul de solubilitate al substanţei B_mA_n va fi:

$$S = [A^{m-}]^n \cdot [B^{n+}]^m$$

Acest produs are o valoare constantă pentru fiecare sare la o anumită temperatură.

Fie c concentraţia molară a substanţei în soluţia respectivă la saturaţie. Concentraţiile ionilor vor fi:

$$[A^{m-}] = nc$$
$$[B^{n+}] = mc$$

deoarece din fiecare moleculă disociată se formează n ioni A^{m-} şi m ioni de B^{n+}. Produsul de solubilitate este:

$$S = (nc)^n\ (mc)^m; \text{ sau}$$
$$S = n^n \cdot m^m \cdot c^{m+n}$$

Pentru concentrația de saturație se găsește relația:

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{S}{m^m \cdot n^n}}$$

De exemplu, pentru sulfura de arsen, As_2S_3, se obține:

$$S = 2^2 \cdot 3^3 \cdot c^5 = 108 \cdot c^5$$

Concentrația c este dată de expresia:

$$c = \sqrt[5]{\frac{S}{108}}$$

In tabela 4 se dă valoarea produsului de solubilitate, și concentrația molară a unor substanțe greu solubile, într'un litru de apă.

Tabela 4

Solubilitatea unor substanțe în apă la temperatura obișnuită

Formula	Produs de solubilitate	Solubilitatea în mol g/l
Halogenuri (și pseudohalogenuri)		
AgCl	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$4{,}0\ 210^{-13}$	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$
AgJ	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$1{,}54 \cdot 10^{-16}$	$2{,}27 \cdot 10^{-9}$
AgCN	$7{,}10 \cdot 10^{-16}$	$2{,}66 \cdot 10^{-8}$
AgSCN	$1{,}09 \cdot 10^{-12}$	$1{,}04 \cdot 10^{-6}$
Hg_2Cl_2	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$
$PbCl_2$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$
$PbBr_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$
PbJ_2	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
BaF_2	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$
CaF_2	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
MgF_2	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
PbF_2	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$
SrF_2	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Sulfuri		
Ag_2S	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$
As_2S_3	$4{,}0 \cdot 10^{-29}$	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$
Bi_2S_3	$7{,}1 \cdot 10^{-61}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
CdS	$3{,}6 \cdot 10^{-69}$	$6{,}0 \cdot 10^{-15}$
CoS(α)	$3{,}1 \cdot 10^{-23}$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
CuS	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$	$9{,}1 \cdot 10^{-23}$
FeS	$3{,}7 \cdot 10^{-16}$	$6{,}1 \cdot 10^{-10}$
Hg_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-47}$	$1{,}3 \cdot 10^{-16}$
HgS	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$	$6{,}3 \cdot 10^{-27}$
MnS	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$
NiS(α)	$3{,}0 \cdot 10^{-21}$	$5{,}5 \cdot 10^{-11}$
PbS	$6{,}8 \cdot 10^{-29}$	$3{,}3 \cdot 10^{-15}$
SnS	$1{,}0 \cdot 10^{-28}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$
Sb_2S_3	$2{,}9 \cdot 10^{-59}$	$7{,}8 \cdot 10^{-13}$
ZnS	$7{,}4 \cdot 10^{-27}$	$8{,}5 \cdot 10^{-14}$
Carbonați		
$BaCO_3$	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$
CaCO	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$
$FeCO_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
$MgCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
$PbCO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
$SrCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$

Formula	Produs de solubilitate	Solubilitatea în mol g/l
Fosfați		
$FePO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$	$1{,}14 \cdot 10^{-11}$
$AlPO_4$	$5{,}8 \cdot 10^{-19}$	$7{,}62 \cdot 10^{-10}$
$CrPO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-23}$	$4{,}9 \cdot 10^{-12}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-29}$	$7{,}13 \cdot 10^{-7}$
Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$	$4{,}68 \cdot 10^{-6}$
$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1 \cdot 10^{-33}$	$1{,}55 \cdot 10^{-7}$
$BiPO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-23}$	$3{,}60 \cdot 10^{-12}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1{,}08 \cdot 10^{-33}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Sulfați		
$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$
$PbSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
$SrSO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
Cromați		
Ag_2CrO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
$CaCrO_4$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$
$PbCrO_4$	$1{,}77 \cdot 10^{-14}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$
Oxalați		
BaC_2O_4	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
CaC_2O_4	$1{,}78 \cdot 10^{-9}$	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$
SrC_2O_4	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
Hidroxizi		
$Al(OH)_3$	$1{,}9 \cdot 10^{-33}$	$2{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Bi(OH)_3$	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
$Ca(OH)_2$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$
$Co(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-18}$	$7{,}4 \cdot 10^{-7}$
$Cr(OH)_3$	$5{,}4 \cdot 10^{-31}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
$Cd(OH)_2$	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
$Fe(OH)_2$	$4{,}8 \cdot 10^{-16}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
$Mg(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-14}$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$8{,}7 \cdot 10^{-19}$	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$
$Pb(OH)_2$	$6{,}8 \cdot 10^{-13}$	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$
$Sb(OH)_3$	$4{,}0 \cdot 10^{-42}$	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$
$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilirea produsului de solubilitate al unei sări se dă următorul exemplu de calcul:

Adăugând azotat de argint la soluţia unei cloruri, se va precipita clorura de argint, conform reacţiei:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

In soluţie va exista o porţiune de AgCl, disolvată şi disociată în ioni Ag^+ şi Cl^-. Produsul de solubilitate este:

$$[Ag^+]\ [Cl^-] = S = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$$

Dacă cantitatea de azotat de argint adăugată este echivalentă cu cea de clorură de sodiu, concentraţiile ionilor de Cl^- şi Ag^+ vor fi egale.

$$[Cl^-] = [Ag^+] = c = \sqrt{S} = 1{,}27 \cdot 10^{-5} = [AgCl_{\ disolv}]$$

In soluţie vor exista următoarele echilibre:

$$(AgCl)_s \rightleftarrows (AgCl)_l = Ag^+ + Cl^-$$

s înseamnă în faza solidă;

l — în faza lichidă, adică substanţa disolvată.

Adăugând ioni Ag^+ (ca $AgNO_3$), echilibrul se va deplasa spre stânga şi, în consecinţă, se va mai depune AgCl, adică se va micşora solubilitatea clorurii de argint.

Adăugând ioni de argint în exces, de exemplu 10^{-3} ioni gram la litru, va mai precipita clorură de argint. Admiţând că prin acest adaus concentraţia ionilor Cl^- scade la x, concentraţia ionilor de Ag^+ va fi $x + 10^-$ deci:

$$S = x\ (x + 10^{-3})$$

de unde:

$$x^2 + 10^{-3}x - S = 0$$

De aici scoţând valoarea lui x se obţine:

$$x = \frac{-10^{-3} + \sqrt{10^{-6} + 4S}}{2}$$

mai departe se obţine:

$$x = 3{,}3 \cdot 10^{-7} = [Ag^+] \text{ din AgCl disolvată.}$$

Prin aceasta, concentraţia ionilor Cl^-, respectiv concentraţia porţiunii disolvate a precipitatului scade la 1/40 (dela $1{,}27 \cdot 10^{-5}$ la $3{,}3 \cdot 10^{-7}$) din cea precedentă. Deaceea, pentru ca precipitările să fie cât mai complecte, se întrebuinţează totdeauna un exces de reactiv.

c) Reacţii cu formare de complecşi

Combinaţiile complexe sunt cele, în care, componenţii îşi pun în joc, alături de valenţele principale şi valenţele lor secundare. In general, cationul unei sări fixează prin valenţe secundare sau coordinative, diferite grupări neutre sau ioni, formând astfel un ion complex sau o moleculă complexă. Când combinaţia complexă este puţin solubilă, ea precipită şi se poate separa:

$$PtCl_4 + 2KCl = K_2[PtCl_6]$$

Scanned with OKEN Scanner

Hexacloroplatinatul de potasiu este un precipitat galben; se poate deci separa prin filtrare.

Când combinaţia complexă care se formează este solubilă având însă o culoare caracteristică, reacţia poate servi pentru a se recunoaşte ionii respectivi.

$$3FeCl_3 + 8CH_3 - COONa + 2H_2O = [Fe_3(CH_3 - COO)_6(OH)_2]Cl + 8NaCl + 2CH_3 - COOH$$

Ionul complex format este colorat în roşu.

Când combinaţia complexă, pe care o dă unul sau mai mulţi ioni cu acelaşi reactiv (NH_4OH), este solubilă, în timp ce alţi ioni nu formează astfel de combinaţii, reacţia poate servi la separare. Reacţiile cu formare de complecşi se pot folosi deci fie la separarea, fie la recunoaşterea ionilor.

Proprietatea de a forma ioni complecşi este o caracteristică a metalelor şi este cu atât mai accentuată, cu cât aceste metale au afinitate electrică mai mică. Aşa că această manifestare se întâlneşte în forma cea mai accentuată la metalele nobile.

Combinaţiile complexe sunt combinaţii de ordin superior şi se caracterizează în primul rând prin molecule mai mari decât cele ale combinaţiilor binare. Ele au toate proprietăţile combinaţiilor chimice: solubilitate, disociere, etc.

Disocierea, în mediu apos, se face în ioni şi anume un anion şi un cation. In molecule, sub formă complexă, poate fi cationul, anionul, sau ambii, ca mai jos:

(1) $K[Ag(CN)_2] \rightleftarrows K^+ + [Ag(CN_2)]^-$

$K_2[Pt(CN)_6] \rightleftarrows 2K^+ + [Pt(CN)_6]^{2-}$

$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

$K_2[PtCl_6] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$

(2) $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

$[Cd(NH_3)_6]SO_4 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$

(3) $[PtCl_6]\ [Ag(NH_3)_2]_2 \rightleftarrows [PtCl_6]^{2-} + 2[Ag(NH_3)_2]^+$

Combinaţiile din prima serie (1), au în moleculă un anion complex. In jurul atomului metalic se fixează grupări ionogene: CN^-, Cl^- In mod analog se pot fixa ionii: J^-, Br^-, SCN^-, $SeCN^-$, etc. In soluţie, aceste combinaţii nu mai sunt săruri ale metalelor respective Ag, Pt, Fe, ci sunt săruri de potasiu ale unor noi acizi ca:

Acidul dicianoargentic	$H[Ag(CN_2)]$
Acidul hexacianoplatinic	$H_2[Pt(CN)_6]$
Acidul hexacianoferic	$H_3[Fe(CN)_6]$
Acidul hexacloroplatinic	$H_2[PtCl_6]$

Combinaţiile complexe din grupa (1) se formează prin atracţia de resturi ionogene în jurul metalului, formând molecule cu un anion complex. Aceste combinaţii, după disociere, furnizează anionul complex; stabilitatea lui diferă după natura elementelor care-l formează. Astfel $[Cu(CN)_4]^{3-}$ nu este descompus de H_2S, pe când $[Cd(CN)_4]^{2-}$ se descompune după ecuaţia:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S = CdS + 4CN^- + 2H^+$$

precipitând ionul de cadmiu ca sulfură.

Scanned with OKEN Scanner

In această clasă de complecşi, se constată că anionii formaţi prin resturile acizilor tari (Cl^-, J^-, etc.) ca: $[PtCl_6]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2-}$ $[HgCl_4]^{2-}$ sunt mai puţin stabili decât anionii formaţi prin resturile acizilor slabi (CN^-, SCN^-, $SeCN^-$) ca: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ag(CN)_2]^-$, etc.

Combinaţiile din grupa a doua (2) sunt combinaţii de Ag, Cu, Cd. In jurul ionului metalic se găsesc fixate molecule de NH_3. Noile combinaţii rezultate au un cation complex:

$$[Ag(NH_3)_2]^+, [Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_6]^{2+}$$

Prezenţa cationilor complecşi în locul cationilor simpli de Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, imprimă sărurilor proprietăţi noi. Astfel, clorura de argint este un precipitat, pe când $[Ag(NH_3)_2]Cl$ este o combinaţie foarte solubilă, ca şi $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Aceasta a doua grupă de combinaţii complexe s'a format fixându-se în jurul ionului metalic grupări, de data aceasta electric neutre, (ca NH_3), formând clasa amminelor sau a amoniacatelor. Spre deosebie de aminele organice, această clasă de combinaţii se scrie cu doi m — ammine.

Tot în această categorie de complecşi trebue considerate aquosărurile formate prin fixarea moleculelor polare de apă (H_2O) în jurul ionului metalic. Soluţia albastră de $CuSO_4$, ca şi cristalele albastre, arată prezenţa cationului $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ din complexul $[Cu(H_2O)_4]SO_4$. Prin încălzirea cristalelor albastre, se pierde apa şi se decolorează substanţa, transformându-se într'o pulbere albă care este $CuSO_4$ anhidru. Aquosărurile sunt, în general, puţin stabile, pentrucă în soluţie se găsesc şi ioni simpli ai metalului, care dau reacţiile caracteristice:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4H_2O$$

Amminele sunt, în general, mai stabile decât aquosărurile, iar pentru unele metale sunt foarte stabile, în special amoniacatele de Cr^{3+}, Co^{3+}. In locul moleculelor de NH_3, se pot fixa şi moleculele altor baze ca piridina (Py), etilendiamina (en) etc.

Pentru explicarea structurii acestor combinaţii de ordin superior, nu este suficientă valenţa, care poate explica doar formarea combinaţiilor binare ca: HCl, MgO, SO_3, NO_2, etc.

Sunt autori care admit, pentru combinaţii complexe, existenţa *resturilor de valenţă,* prin care explică formarea acestor combinaţii complexe de ordin superior.

Resturile de valenţă sunt considerate forţe care se manifestă ca şi valenţa propriu zisă, între atomi, alăturea de valenţă. Numărul acestora nu variază în sensul valenţei, dela element la element. Există, în general, un număr limitat pereche: 2, 4, 6, foarte rar superior lui 6, în condiţiile obişnuite de sinteză. Aceasta se numeşte *număr de coordinare* şi este caracteristic anumitor tipuri de combinaţii, respectiv elemente. La unul şi acelaşi element se întâlnesc numere de coordinare diferite (2, 4, 6), în funcţie de condiţiile de reacţionare şi de grupările care reacţionează.

Unul şi acelaşi metal poate forma un anion sau un cation complex, după cum fixează grupări ionogene sau molecule electric neutre:

$$K[Ag(CN)_2] \text{ sau } [Ag(NH_3)_2]Cl$$

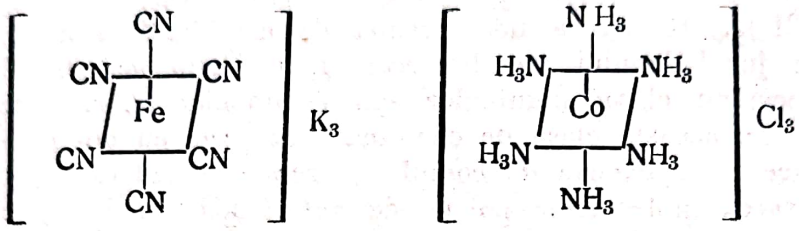
Valenţa ionului complex este diferită de valenţa elementului central, în multe cazuri, atât ca semn, cât şi ca număr. Pentru a se afla sarcina unui astfel de ion complex se face suma algebrică a valenţei elementului central şi

a grupărilor din paranteză, iar semnul este sarcina electrică a fiecărei grupe. De exemplu:

$$[Fe(CN)_6]^{4-};\quad [Fe(CN)_6]^{3-};\quad [PtCl_6]^{2-};\quad [Cu(H_2O)_4]^{2+};$$
$$+2-6=-4 \qquad +3-6=-3 \qquad +4-6=-2 \qquad +2+0=+2$$

$$[Ag(NH_3)_2]^{+};\quad [CdPy_4]^{2+}$$
$$+1+0=+1 \qquad +2+0=+2$$

Moleculele neionogene ca H_2O, NH_3, Py, etc., au încărcarea zero. Pentru moleculele complexe se admite o structură în spaţiu. Metalul ar fi ionul central în jurul căruia se pot fixa 2, 4, 6 grupe ionogene Cl^-, CN^-, J^-, etc. sau neionogene (H_2O, NH_3, Py, etc.), formând ionul complex:



Această repartiţie în spaţiu se face în vârfurile unei figuri regulate al cărui centru este ocupat de ionul metalic.

In cazul combinaţiilor complexe, constanta de disociere se numeşte şi constanta de instabilitate.

Cu cât constanta de disociere a unui complex este mai mică, cu atât complexul este mai stabil. Exemple:

Constanta de instabilitate a complexului $[Ag(NH_3)]Cl$ este dată de constanta de echilibru a reacţiei de disociere a ionului complex:

$$[Ag(NH_3)_2]\,Cl \rightleftarrows AgCl + 2NH_3$$

$$K = \frac{[AgCl]\,[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]\,Cl]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Constanta de instabilitate a complexului $K[Ag(CN)_2]$ este $K = 10^{-21}$ prin urmare complexul este cu mult mai stabil decât complexul precedent.

Constanta de instabilitate a complexului $[Cd(NH_3)_6]Cl_2$ este $K = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$

$$[Cd(NH_3)_6]\,Cl_2 \rightleftarrows Cd^{2+} + 6NH_3 + 2Cl^-$$

Complexul $K_2[Cd(CN)_4]$ este deasemenea suficient de mult disociat, pentrucă, în soluţie, concentraţia în ioni Cd^{2+} este atât de mare încât H_2S precipită CdS.

Complexul $K_3[Cu(CN)_4]$ este disociat într'o măsură mai redusă, astfel încât concentraţia în ioni Cu^+ este mai mică decât aceea care ar rezulta din disocierea Cu_2S şi, în consecinţă, cu H_2S, cuprul nu va precipita ca sulfură.

Dacă constanta de instabilitate a unui complex este suficient de mare, complexul se disociază deci într'o asemenea măsură, încât aduce în soluţie o cantitate suficientă din ionul metalic simplu pentru a-l putea identifica cu unii reactivi. Produsul de solubilitate al sulfurii de cadmiu este mic; prin adăugare de ioni S^{2-}, în soluţia complexului, găsindu-se o cantitate suficientă de ioni Cd^{2+}, va precipita sulfura de cadmiu iar complexul se va descompune total prin înlăturarea din sistem a unui component, adică a ionului Cd^{2+}.

Complexul similar al cuprului $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ se descompune deasemenea cu H_2S.

Iată valorile constantelor de instabilitate ale altor complecşi:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4\,CN^- \quad ; K = 1{,}4 \cdot 10^{-17}.$$
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4\,NH_3 \quad ; K = 4{,}6 \cdot 10^{-14}.$$
$$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftarrows Cu^{+} + 4\,CN^- \quad ; K = 5{,}0 \cdot 10^{-28}.$$
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4\,NH_3 \quad ; K = 1{,}0 \cdot 10^{-9}.$$
$$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4\,CN^- \quad ; K = 2{,}0 \cdot 10^{-17}.$$
$$[HgJ_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4\,J^- \quad ; K = 3{,}0 \cdot 10^{-31}.$$
$$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4\,CN^- \quad ; K = 4{,}0 \cdot 10^{-41}.$$

Se vede că, în general, complecşii cu CN^- sunt cu mult mai stabili decât complecşii cu NH_3.

Gradul de stabilitate a unui complex, se poate aprecia mai uşor, dacă se consideră inversa constantei de disociere, de exemplu:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$$

$$\frac{[[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^4} = K' = \frac{1}{K}$$

această nouă constantă K', se numeşte constanta de *stabilitate* a complexului. Cu cât această constantă are valoare mai mare (în soluţie sunt foarte mulţi ioni complecşi nedisociaţi, faţă de ionii rezultaţi din disocierea complexului), stabilitatea complexului este mai mare. Deci complexul este cu atât mai stabil, cu cât are o constantă de stabilitate mai mare. Din formula de mai sus se constată că aceste constante sunt inverse una celeilalte, deci produsul lor are valoarea egală cu unitatea.

$$K'\,K = 1$$

sau

$$K' = \frac{1}{K}$$

Rezultă, cum s'a văzut şi mai sus, că un complex este cu atât mai stabil, cu cât constanta lui de instabilitate este mai mică. Exemple:

Complexul	Constanta de instabilitate	Constanta de stabilitate
(1) $[Cd(CN)_4]^{2-}$;	$\frac{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{2-}]} = K = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$;	$\frac{[[Cd(CN)_4]^{2+}]}{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^4} = K' = 7{,}14 \cdot 10^{15}$
(2) $[Cu(CN)_4]^{3-}$;	$\frac{[Cu^{+}]\,[CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{3-}]} = K = 5{,}0 \cdot 10^{-28}$;	$\frac{[[Cu(CN)_4]^{3-}]}{[Cu^{+}]\,[CN^-]^4} = K' = 2 \cdot 10^{27}$

d) Reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate

In soluţie apoasă aproape toate sărurile sunt practic total disociate. Sunt însă şi unele excepţii şi anume: sărurile mercurice din categoria halogenurilor şi pseudohalogenurilor (deci ale hidracizilor) cu toate că sunt solubile, nu sunt decât foarte puţin disociate. La fel se comportă şi unele săruri de cadmiu şi de zinc. Cele mai puţin disociate sunt însă cele mercurice, halogenurile şi pseudohalogenurile. Excepţie face fluorura mercurică.

Aceste săruri se formează din anionii respectivi şi o sare oxigenată a mercurului bivalent, fiindcă acestea sunt puternic disociate:

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + Cl^-) = HgCl_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$(Hg^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(NH_4^+ + SCN^-) = Hg(SCN)_2 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Na^+ + CN^-) = Hg(CN)_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Cianura mercurică a fost printre primele substanţe folosite în tratamentul antisifilitic, datorită chiar disociaţiei reduse. Ionul cian (CN^-) şi ionul mercuric (Hg^{2+}), sunt toxici atât pentru om cât şi pentru bacterii. Din cauza disociaţiei reduse, acţiunea toxică a cianurii mercurice asupra omului nu este vătămătoare, ea este însă suficientă pentru distrugerea bacteriilor.

Toate aceste reacţii sunt importante în dozarea mercurului, respectiv a halogenilor; metoda constitue un capitol al volumetriei, anume, mercurimetria. Aceste reacţii sunt practic totale, fiindcă, un participant al reacţiei este scos din sistem. Ca şi în cazul formării de precipitate, şi în acest caz, numărul particulelor care rezultă din reacţie scade, cum se poate observa din exemplele date.

e) Reacţii oxido-reducătoare sau cu schimb de electroni

Reacţiile oxido-reducătoare numite prescurtat reacţii *redox* sunt extrem de numeroase şi, deaceea, pot constitui, pentru chimistul analist, o sursă importantă în ce priveşte instituirea de diverse metode de analiză, respectiv de dozaj.

Intr'o reacţie chimică, un corp este oxidat, atunci când sarcina pozitivă creşte, şi se reduce când sarcina pozitivă scade.

Deoarece oxidarea este creşterea sarcinilor pozitive, se poate spune deasemenea că ea este o pierdere de electroni; reducerea poate fi definită ca o primire de electroni.

Dacă un corp se reduce prin câştig de electroni, el este un oxidant; dacă un corp pierde electroni, el este un reducător, şi se oxidează în acelaşi timp. Reacţia care defineşte oxidanţii şi reducătorii se poate scrie astfel:

$$\text{Oxidant} + n\,e^- \rightleftarrows \text{reducător}$$

$$\text{Reducător} - n\,e^- \rightleftarrows \text{oxidant}$$

Acestea constitue sisteme oxido-reducătoare.

Exemple:

Fierul metalic este reducător pentrucă este susceptibil să cedeze electroni (se oxidează).

$$Fe - 2\,e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Mai departe, acest ion de fier bivalent se poate oxida, el fiind reducător (se oxidează).

$$Fe^{2+} - e^- \rightleftarrows Fe^{3+}$$

$$Ag - e^- \rightleftarrows Ag^+$$

Deasemenea, şi alte metale pot fi reducătoare, ca:

$$Sn^{2+} - 2\,e^- \rightleftarrows Sn^{4+}$$

Ferocianurile pot fi şi ele oxidate la fericianuri:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ionul permanganic este oxidant, pentrucă poate primi electroni:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \text{ sau}$$

$$Mn^{7+} + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+}$$

Ionul bicromic în care cromul este hexavalent este redus până la săruri cromice trivalente fiind deci un oxidant:

$$CrO_4H^- + 3\,e^- + 7\,H^+ \rightleftarrows Cr^{3+} + 4H_2O \text{ sau}$$

$$Cr^{6+} + 3\,e^- \rightleftarrows Cr^{3+}$$

Trecerea metalelor în soluţie şi precipitarea lor sunt fenomene oxido-reducătoare; degajarea hidrogenului din acizi este deasemenea o reducere a ionului H^+ respectiv o oxidare a metalului prin ionul H^+. ($Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2$). In general aceste două feluri de reacţii (oxidarea şi reducerea) se pot formula astfel:

$$A^{m+} + n\,e^- \rightleftarrows A^{(m-n)+} \qquad \text{(reducere)}$$

$$K_1 = \frac{[A^{(m-n)+}]}{[A^{m+}][e^-]^n}$$

$$B^{m+} - n\,e^- \rightleftarrows B^{(m+n)+} \qquad \text{(oxidare)}$$

$$K_2 = \frac{B^{(m+n)+}}{[B^{m+}]\,[e^-]^n}$$

Dacă se asociază aceste două sisteme pentru a reacţiona, ceeace are loc în realitate, se obţine următoarea reacţie generală de oxido-reducere.

$$A^{m+} + B^{p+} \rightleftarrows A^{(m-n)+} + B^{(p+n)+}$$

$$oxid_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + oxid_2$$

$$K = \frac{[A^{(m-n)+}]\,[B^{(p+n)+}]}{[A^{m+}]\,[B^{p+}]}$$

şi în general:

$$K = \frac{[red_1]\,[oxid_2]}{[red_2]\,[oxid_1]}$$

Emisiunea termoionică a metalelor (adică proprietatea metalelor în stare incandescentă de a emite ioni) este deasemenea o reacţie oxido-reducătoare.

$$Me - n\,e^- \rightleftarrows Me^{n+};$$

de exemplu

$$Ca - 2\,e^- \rightleftarrows Ca^{2+}.$$

Aceste reacţii oxido-reducătoare au fost considerate ca reversibile şi pentru ele este valabilă legea acţiunii maselor. Sunt însă şi reacţii oxido-reducătoare ireversibile, la care nu se aplică legea acţiunii maselor. Din această grupă de reacţii fac parte arderile.

1. Potenţial normal oxido-reducător. Fie soluţia în apă a amestecului unei sări feroase cu o sare ferică, în care se introduce un electrod inert de platină (un electrod se numeşte inert dacă nu este atacat de componenţii soluţiei).

Ionii Fe^{2+} au tendința de a trece în ioni Fe^{3+}, cedând un electron electrodului. Invers, ionii Fe^{3+} au tendința de a trece în Fe^{2+}, luând un electron dela electrodul inert. După cum prima tendință este mai mare decât a doua sau invers, electrodul se va încărca față de soluție, cu electricitate negativă sau pozitivă. Intre electrod și soluție se stabilește deci o diferență de potențial. Valoarea acestui potențial în volți este dată de formula lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

în care E_0 este o constantă;

R — constanta gazelor; ($8{,}31 \cdot 10^7$ erg 'grad)

T — temperatura absolută;

n — numărul electronilor care intră în reacția de oxido-reducere și

F — faraday (96 500 coulombi).

Ionul feric este oxidantul, ionul feros este reducătorul.

In cazul general al unei astfel de soluții, potențialul oxido-reducător este:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{o idant}]}{[\text{reducător}]}$$

Pentru temperatura $t = 18^0$ și trecând la logaritm zecimal expresia devine următoarea:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]}$$

Când concentrația oxidantului este egală cu cea a reducătorului, adică pentru $[ox] = [red]$, se obține:

$$\frac{[ox]}{[red]} = 1 \text{ și } \log 1 = 0$$

de unde:

$$E = E_0$$

E_0 se numește potențialul normal al sistemului redox considerat. El nu are o valoare absolută, ci se determină în raport cu un electrod de referință. Acesta este electrodul normal de hidrogen. Potențialul normal al electrodului de hidrogen, față de o soluție normală de H^+, în mod convențional, se consideră egal cu zero.

Dacă într'o soluție se află, în același timp, două substanțe care ar putea funcționa ca oxidant sau reducător, substanța cu potențialul oxido-reducător mai mare va oxida pe cea cu potențialul oxido-reducător mai mic, dacă aceasta se poate oxida. Exemplu:

Iodul electronegativ este oxidat la iod elementar, de acidul azotos:

$$4HNO_2 + 2KJ = J_2 + 2NO + 2KNO_2 + 2H_2O$$

Potențialele normale oxido-reducătoare ale celor două sisteme sunt:

J^0/J^- $\qquad E_0 = +0{,}62$ V

NO_2^-/NO, $\qquad E_0 = +0{,}98$ V

La rândul lui, acidul azotos este oxidat la acid azotic de către ionul permanganic:

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Potenţialele oxido-reducătoare ale ambelor sisteme sunt:

$$NO_3^-/NO_2^-, \quad E_0 = +0{,}93\ V.$$
$$Mn^{7+}/Mn^{2+}, \quad E_0 = +1{,}51\ V$$

A doua condiţie ca un astfel de sistem să reacţioneze este ca viteza de reacţie să aibă o valoare practică, adică să difere sensibil de zero. Astfel ionul persulfuric, cu toate că sistemul $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ are un potenţial oxido-reducător mai mare ($E_0 = +1{,}8$ V) decât sistemul Mn^{7+}/Mn^{2+} ($E_0 = +1{,}5$ V), nu oxidează manganul bivalent la heptavalent, din cauză că viteza de reacţie este prea mică. Reacţia este însă catalizată de ionul Ag^+, adică viteza este mult mărită de către ionul Ag^+.

In practică, cele mai multe sisteme sunt ireversibile, adică numai una dintre forme poate să funcţioneze cu o viteză practică, fie ca oxidant, fie ca reducător. In acest caz, expresia potenţialului soluţiei la 18°C are următoarea formă:

In cazul unui oxidant: $E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log [\text{oxidant}]$

In cazul unui reducător: $E = E_0 - \frac{0{,}058}{n} \log [\text{reducător}]$:

2. *Echivalentul gram în reacţiile oxido-reducătoare.* Se spune că pentru o substanţă oxidantă sau reducătoare există un echivalent gram, atunci când ea captează un electron gram.

Să se considere reacţia

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Se vede că o moleculă gram de $FeCl_3$ care conţine un număr de $6{,}023 : 10^{23}$ molecule, captează $6{,}023 . 10^{23}$ electroni; ştiind că greutatea unui electron este de $9{,}1 . 10^{-28}$ g, rezultă că $6{,}023 . 10^{23}$ electroni vor avea o greutate de $6{,}023 . 10^{23} . 9{,}1 . 10^{-28} = 5{,}48 : 10^{-4}$ g. Deci, un electron gram este cantitatea de electroni care cântăreşte $5{,}48 : 10^{-4}$ g. Echivalentul gram al $FeCl_3$ va fi egal chiar cu molecula gram, în reacţiile de reducere la sare feroasă, deoarece captează un electron gram.

Factorii care influenţează potenţialul oxido-reducător sunt:

1. Precipitarea, care prin modificarea concentraţiei unuia dintre componenţi poate aduce cu sine variaţia potenţialului oxido-reducător al unui sistem.

2. Formarea de combinaţii complexe, care se poate manifesta, la fel, printr'o variaţie a potenţialului oxido-reducător.

3. Influenţa *p*H-ului. Asupra potenţialului oxido-reducător, *p*H-ul se manifestă în următoarele cazuri:

a) Fenomenele de precipitare şi reacţiile cu formare de complecşi pot depinde de *p*H, în cazul când intervin acizi sau baze slabe; deci indirect *p*H-ul influenţează asupra potenţialului oxido-reducător.

b) Oxidantul şi reducătorul, intervin prin concentraţii în formula potenţialului; cum acestea depind de *p*H, potenţialul va fi deasemenea influenţat. De exemplu la un ion de acid slab, SO_3^{2-}, ionizarea depinde de *p*H, deci concentraţia ionului este în funcţie de *p*H. Deasemenea pentru ionul S^{2-}, potenţialul redox depinde mult de *p*H, întrucât disociaţia H_2S este mult influenţată de $[H^+]$.

c) Unele reacţii de oxido-reducere necesită şi ioni de hidrogen pentru a consuma atomii de oxigen din molecula oxidantului ca, de exemplu:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

In acest caz, potenţialul redox normal al sistemului este în mod evident în funcţie de *p*H-ul soluţiei.

In fig. 9, 10, 11 şi 12, se arată grafic dependenţa dintre E_0 şi *p*H, pentru o serie de sisteme oxido-reducătoare.

$S^{2-} - 2\,e^- \rightleftarrows S^0$

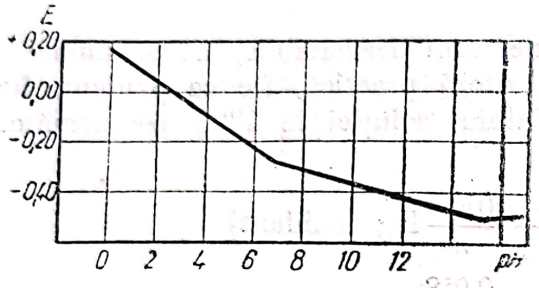


Fig. 9

$HNO_2 + e^- + H^+ \rightleftarrows NO + H_2O$

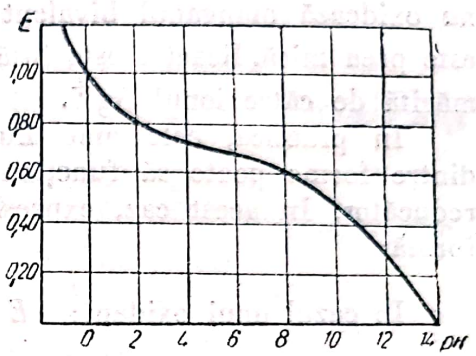


Fig. 10

$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$

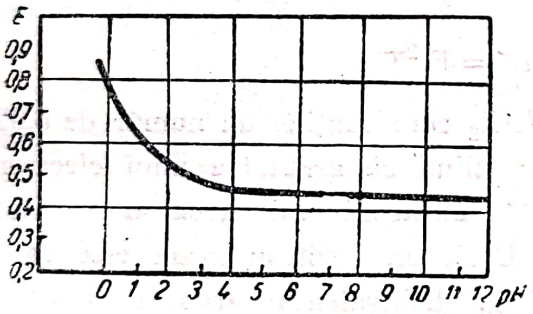


Fig. 11

$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$

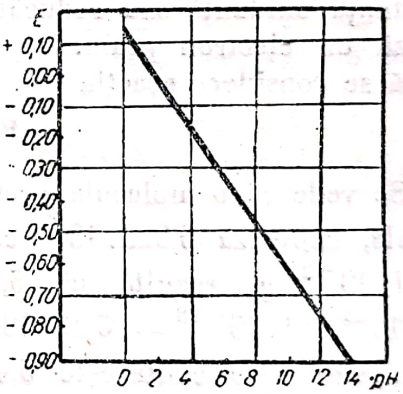


Fig. 12

3. Viteza reacţiilor oxido-reducătoare. In general, viteza reacţiilor oxido-reducătoare este mai înceată decât a altor tipuri de reacţii.

Când concentraţia unuia dintre ioni este foarte mică, viteza de reacţie a acestui ion devine mică. Uneori, aceste reacţii se petrec încet, chiar dacă substanţele sunt suficient de concentrate. Echilibrul nu se stabileşte decât în timp îndelungat.

Alteori viteza de reacţie este atât de redusă încât reacţia, practic, nu are loc.

Intr'un sistem oxido-reducător, viteza de reacţie depinde de mai mulţi factori. Deobicei, sistemul cu potenţial mai mare oxidează sistemul cu potenţial mai mic, dar numai dacă viteza de reacţie este suficient de mare. Anterior s'a arătat că ionul persulfat ($S_2O_8^{2-}$) deşi are un potenţial oxido-reducător cu mult mai ridicat decât alte sisteme, nu le poate oxida, deoarece viteza de reacţie, proprie, este atât de mică încât se poate considera, practic, nulă. In cazul când viteza este apreciabilă, ea are valori cu atât mai mari, cu cât diferenţa între potenţialele celor două sisteme participante la reacţie este mai mare.

Viteza de reacţie poate fi influenţată, în general, de următorii factori:

— Natura participanţilor şi diferenţa dintre potenţialele respective. De exemplu sistemul: $Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl$ are un potenţial normal de 1,36 volţi, dar reacţia dela dreapta la stânga este foarte lentă; Cl^- este oxidat încet şi este deci nevoie de o diferenţă de potenţial mai mare pentru a se realiza oxidarea. In mediu acid permanganatul cu potenţialul 1,51 volţi, oxidează clorurile. Practic, oxidarea nu are loc decât în mediu de Cl^- concentrat sau la cald şi mai ales în prezenţa catalizatorilor. Ni_2O_3 (E_0 = 1,75 V) şi Bi^{5+} (E_0 = 1,80 V) oxidează Cl^- la Cl^0 cu viteză mai mare.

In tabela 5 se dau valorile potenţialelor pentru o serie de sisteme.

Tabela 5

Valorile potenţialelor redox pentru o serie de sisteme

Sistemul	E_0 în volţi
$BiO_3^- + 2\,e^- + 6\,H^+ \rightleftarrows Bi^{3+} + 3\,H_2O$	+ 1,8
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-}$	+ 1,8
$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	+ 1,82
$H_2O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows 2H_2O$	+ 1,80
$MnO_4^- + 3\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O$	+ 1,69
$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+ 1,51
$PbO_2 + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\,H_2O$	+ 1,46
$ClO_3^- + 6\,e^- + 6\,H^+ \rightleftarrows Cl^- + 3\,H_2O$	+ 1,44
$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \rightleftarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+ 1,36
$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Cl^-$	+ 1.359
$MnO_2 + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+ 1,24
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$	+ 1,23
$Br_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Br^-$	+ 1,07
$VO_2^+ + e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows VO^{2+} + H_2O$	+ 1,00
$NO_2^- + e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows NO + H_2O$	+ 0,98
$NO_3^- + 3\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows NO_2^- + H_2O$	+ 0,95
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+ 0,91
$NO_3^- + 8\,e^- + 10\,H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + 3\,H_2O$	+ 0,87
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	+ 0,80
$NO_3^- + e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	+ 0,77
$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	+ 0.75
$O_2 + 2\,e^- \quad 2\,H^+ \rightleftarrows H_2O_2$	+ 0,68
$I_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,I^-$	+ 0,62
$AsO_4^{3-} + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows AsO_2^- + 2\,H_2O$	+ 0,57
$MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4\,OH^-$	+ 0,54
$MoO_2^{2+} + e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows MoO^{3+} + H_2O$	+ 0,50
$UO_2^{2+} + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows U^{4+} + 2\,H_2O$	+ 0,42
$O_2 + 4\,e^- + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH^-$	+ 0,41

Scanned with OKEN Scanner

(Continuare tabela 5)

Sistemul	E_0 în volți
$VO_2^+ + 3\ e^- + 4\ H^+ \rightleftarrows V^{2+} + 2\ H_2O$	+ 0,37
$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Cu$	+ 0,34
$VO^{2+} + e^- + 2\ H^+ \rightleftarrows V^{3+} + H_2O$	+ 0,31
$WO_2^{2+} + e^- + 2\ H^+ \rightleftarrows WO^{3+} + H_2O$	+ 0,26
$Bi^{3+} + 3\ e^- \rightleftarrows Bi$	+ 0,23
$SO_4^{2-} + 2\ e^- + 2\ H^+ \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_2O$	+ 0,22
$Sb^{3+} + 3\ e^- \rightleftarrows Sb$	+ 0,20
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	+ 0,17
$SnCl_6^{2-} + 2\ e^- \rightleftarrows Sn^{2+} + 6\ Cl^-$	+ 0,15
$S_4O_6^{2-} + 2\ e^- \rightleftarrows 2\ S_2O_3^{2-}$	+ 0,10
$2H^+ + 2\ e^- \rightleftarrows H_2$	± 0,00
$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightleftarrows Fe$	— 0,04
$TiO^{2+}\ e^- + 2\ H^+ \rightleftarrows Ti^{3+} + 2\ H_2O$	— 0,04
$CrO_4^{2-} + 3\ e^- + H_2O \rightleftarrows CrO_3^{3-} + 2\ OH^-$	— 0,20
$Cd^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Cd$	— 0,40
$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Fe$	— 0.44
$S + 2\ e^- \rightleftarrows S^{2-}$	— 0,51
$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Zn$	— 0,76
$HZnO_2^- + 2\ e^- + H_2O \rightleftarrows Zn + 3\ OH^-$	— 1,20
$HAlO_2 + 3\ e^- + H_2O \rightleftarrows Al + 3\ OH^-$	— 1,30
$Al^{3+} + 3\ e^- \rightleftarrows Al$	— 1,30
$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Mg$	— 1,55
$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na$	— 2,71
$Ca^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Ca$	— 2,76
$Ba^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Ba$	— 2,80
$K^+ + e^- \rightleftarrows K$	— 2,90
$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li$	— 2.96

— Ridicarea temperaturii; aceasta mărește viteza de reacție. Astfel, acidul sulfuric concentrat devine oxidant la cald. Acidul percloric 10 normal este oxidant la temperatura lui de fierbere (200°).

— Creșterea concentrației; prin creșterea concentrației se mărește viteza de reacție. Astfel $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4 sunt oxidanți numai în soluții concentrate. De exemplu la $HClO_4$, există reacția:

$$ClO_4^- + 8\ e^- + 8H^+ \rightleftarrows Cl^- + 4H_2O$$

care are viteza de reacție proporțională cu produsul concentrațiilor ionilor ClO_4^- și H^+:

$$v = K[H^+]\ [ClO_4^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

unde K este o constantă de proporţionalitate. Deci şi creşterea concentraţiei acţionează în acelaşi sens ca şi creşterea temperaturii, mărind viteza de reacţie.

— Concentraţia ionilor de H (*p*H). S'a văzut că viteza de reacţie depinde de concentraţia în ioni de hidrogen, deci de *p*H.

De exemplu ClO_4^- este oxidant numai în mediu acid. De fapt, toţi oxidanţii care au în molecula lor oxigen se supun următoarei legi: Cu cât are mai mulţi atomi de oxigen în moleculă oxidantul, cu atât are mai mult nevoie de o soluţie cu un *p*H mai mic (concentraţii în ioni H^+ mai mari); oxigenul din moleculă eliberat în urma reacţiei trebue să găsească ioni H^+ pentru a forma apă. Deci trebue ca acţiunea acestor oxidanţi să fie favorizată de scăderea *p*H-ului; deaceea reducătorii acţionează mai bine în mediu alcalin.

De exemplu în seria acizilor oxidanţi ai clorului:

$HClO$ este oxidant în mediu acid şi bazic,

$HClO_3$ este oxidant numai în mediu acid,

$HClO_4$ este oxidant numai în mediu puternic acid şi la cald.

Aceeaşi situaţie este pentru acizii HNO_2 şi HNO_3.

Reducătorii: H_3PO_3, H_3PO_2, H_3AsO_3, etc., funcţionează mai bine în mediu alcalin.

Pentru oxidanţii cu oxigen în moleculă care derivă dela acelaşi element, viteza de reacţie este cu atât mai mică, cu cât sunt mai bogaţi în oxigen.

Felul de rearanjare al atomilor în molecula corpurilor rezultate din reacţie influenţează de asemenea viteza de reacţie. Dacă după o reacţie de oxido-reducere, componenţii (sau numai unul dintre ei) îşi schimbă configuraţia, viteza este încetinită; în cazul când nu se schimbă configuraţia, reacţia poate decurge cu viteză mare.

De exemplu reacţiile

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

decurg normal, pentrucă nu se schimbă decât foarte puţin structura componenţilor prin schimbarea a unui sau doi electroni. Din contră, reducerea ionului sulfat la cel sulfuros sau invers, decurgând printr'o rearanjare mai profundă a moleculei, care desigur reclamă un consum de energie mai mare, are viteza de reacţie încetinită.

$$\begin{bmatrix} 0 & & 0 \\ & S^{6+} & \\ 0 & & 0 \end{bmatrix}^{2-} \underset{-2\,e^-}{\overset{+2\,e^-}{\rightleftarrows}} \begin{bmatrix} & & 0 \\ 0 & S^{4+} & \\ & & 0 \end{bmatrix}^{2-}$$

In această reprezentare se vede că structura ionului este mult modificată.

— Prezenţa catalizatorilor poate influenţa viteza în reacţiile oxido-reducătoare. De exemplu reacţia de oxidare a ionului Mn^{2+} cu $S_2O_8^{2}$, este catalizată de ionul Ag^+, fără de care viteza ar fi practic nulă.

4. Electronul ca participant al reacţiei. Electronul este un participant efectiv, în reacţiile oxido-reducătoare.

Incălzind un metal la o temperatură suficient de ridicată, el cedează electroni, trecând din forma atomică în forma de ion pozitiv (această proprietate este foarte mult aplicată în radiotehnică).

Cedarea electronilor se face treptat; la început metalul pierde numai un singur electron. Astfel se întâmplă la încălzirea calciului metalic.

$$Ca \rightleftarrows Ca^+ + e^-,\ Q = 140\ \text{kcal}$$

Dacă electronul este un participant efectiv al reacţiei, trebue să se aplice şi acestui echilibru legea acţiunii maselor, ţinându-se seama de concentraţia electronilor.

$$\frac{[Ca^+]\,[e^-]}{[Ca]} = K_c, \text{ respectiv}$$

$$\frac{p_{Ca^+} \cdot p_{e^-}}{p_{Ca}} = K_p$$

în care p este presiunea (reacţia se petrece între participanţi în stare gazoasă şi presiunea unui gaz este proporţională cu concentraţia lui). Dacă se notează cu α gradul de disociaţie, pentru constanta de echilibru K_p rezultă următoarea expresie:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\, c.$$

Gradul de ionizare se poate determina prin măsurări optice; de aici se poate deci determina şi valoarea constantei de echilibru K_p.

Pe de altă parte, valoarea lui K_p se poate deduce şi teoretic (termodinamic) dintr'o formulă, în care fiecare participant la reacţie are o, aşa zisă, constantă chimică şi deci inclusiv electronul, în cazul de mai sus.

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4{,}574} + \nu \cdot 2{,}5 \log T + \Sigma\, j_k,$$

j_k fiind constanta chimică pentru fiecare participant la reacţie; pentru electron:

$$j_k = -6{,}6$$

Valoarea dedusă teoretic este aceeaşi cu cea determinată experimental. De aici rezultă că legea acţiunii maselor se poate aplica la reacţia de mai sus. Deci şi electronul este un participant efectiv al reacţiei, un participant care intră în reacţie cu concentraţia lui bine definită. In aceste reacţii oxido-reducătoare, se poate vorbi deci de o concentraţie a electronilor ca şi de concentraţia oricărei alte substanţe care participă în reacţie.

f) Reacţii de dismutaţie

Aceste reacţii se mai numesc şi de disproporţionare sau autooxidoreducătoare. In aceste reacţii, un element se oxidează, iar altul din aceeaşi moleculă, se reduce. Schema lor generală este următoarea:

$$2\,A^{m+} \rightleftarrows A^{(m+n)+} + A^{(m-n)+}$$

Acestea sunt deci tot reacţii cu schimb de electroni, însă electronii se schimbă între atomi sau molecule de acelaşi fel, sau între atomi diferiţi, dar din aceeaşi moleculă. Reacţiile acestea sunt numeroase şi au multe aplicaţii. Cel mai cunoscut exemplu este disolvarea clorului şi a bioxidului de azot în apă.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

$$2\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2$$

Alte exemple le dau metalele nobile, întâlnite sub mai multe trepte de valenţă. Deseori, treapta inferioară se auto-oxido-reduce la treapta superioară, mai stabilă, şi la metalul elementar:

$$3\,Au^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 2\,Au$$

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg$$

Scanned with OKEN Scanner

La folosirea electrodului de referinţă cu calomel, mercurul bivalent, care s'ar forma, ar modifica valoarea potenţialului şi deci potenţialul n'ar mai fi reproductibil. Deaceea în pasta de calomel se adaugă mercur metalic, deplasând, prin aceasta, echilibrul la stânga, şi împiedicând formarea Hg^{2+}. Important este cazul clorurii cuproase, care se întrebuinţează la fixarea oxidului de carbon, la analiza gazelor. Clorura cuproasă se dismută, dând clorură cuprică şi cupru elementar:

$$2\,CuCl \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$$

Pentru a se putea păstra clorura cuproasă, în soluţie, se introduce o spirală de cupru metalic. Prezenţa acesteia deplasează echilibrul spre stânga, favorizând formarea clorurii cuproase. O reacţie de dismutaţie se întâlneşte în cazul manganaţilor:

$$3\,Mn^{6+} \longrightarrow 2\,Mn^{7+} + Mn^{4+}$$

respectiv:

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H^+ = 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Această reacţie se utilizează pentru recunoaşterea manganului, după topirea cu carbonat şi azotat alcalin, pe capacul de creuzet, după care prin acidulare apare ionul permanganic de culoare violetă.

Un alt exemplu se întâlneşte în cazul reacţiei dintre Cl_2 şi $K_2[Ni(CN)_4]$:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 4\,Cl_2 = NiCl_2 + 2\,KCl + 4\,ClCN$$

In aceleaşi condiţii, complexul hexacianocobaltos, trece doar în complex cobaltic:

$$K_4[Co(CN)_6] + 1/2\,Cl_2 = K_3[Co(CN)_6] + KCl$$

Reacţia de descompunere a complexului de nichel este o reacţie auto-oxido-reducătoare pentru clor, clorul din ClCN fiind electropozitiv.

Descompunerea hidrogenului arseniat şi stibiat sunt, deasemenea, reacţii de dismutaţie:

$$2H_3As = 3H_2 + 2As$$
$$2H_3Sb = 3H_2 + 2Sb$$

In aceste reacţii, electronii se schimbă între atomi diferiţi, dar care fac parte din aceeaşi moleculă.

In următoarea reacţie de dismutaţie se obţine un precipitat:

$$3\,TlOH \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 2\,Tl$$

g) Reacţii catalitice

Legea acţiunii maselor defineşte poziţia echilibrului unei reacţii chimice reversibile, nu spune însă nimic asupra timpului în care se stabileşte acest echilibru. Reacţiile totale au viteză de reacţie foarte mare. In cele mai multe cazuri, echilibrul se stabileşte aproape instantaneu. La reacţiile reversibile, lucrurile nu se petrec la fel. Un amestec de hidrogen şi oxigen nu este un sistem stabil, fiindcă la orice temperatură, hidrogenul reacţionează cu oxigenul formând apă. Viteza de reacţie este însă foarte mică, şi în condiţiile obişnuite de presiune şi temperatură, echilibrul nu s'ar stabili decât după miliarde de ani. La fel, reacţia dintre alcoolul etilic şi acidul acetic, care duce la formarea esterului respectiv (de altfel cu un randament mare 66%), nu ajunge la echilibru în condiţii normale, decât după câţiva ani.

$$CH_3 - COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + CH_3 - COOC_2H_5$$

Scanned with OKEN Scanner

Timpul necesar pentru stabilirea echilibrului poate fi însă modificat. Aceasta are loc în cazul reacţiilor catalice.

Se numesc reacţii catalitice, reacţiile care îşi modifică viteza prin prezenţa unei substanţe (numită catalizator) care nu se consumă în reacţie.

Aşa de exemplu, hidrogenul şi oxigenul în prezenţa negrului de platină reacţionează în câteva secunde. Esterificarea acidului acetic cu alcool etilic are loc în câteva ore, în prezenţa ionilor de hidrogen, de exemplu în prezenţa de HCl.

H_2O_2 în soluţie apoasă este destul de stabilă; în prezenţa negrului de platină se descompune repede.

Ionul Mn^{2+} se oxidează la Mn^{7+} cu NaBrO în prezenţa ionului Cu^{2+} în mediu bazic, sau dacă oxidantul este $S_2O_8^{2-}$, în prezenţa ionului Ag^+, dar în mediu slab acid.

O altă reacţie catalitică utilizată în analiza chimică este descompunerea azidei de sodiu de către iodul elementar, în prezenţa ionului sulf din sulfuri (chiar naturale), din tiosulfat şi din sulfocianură:

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$$

Reacţia este foarte sensibilă pentru ionul sulf ($0{,}3\gamma$).

Exemple importante din industrie sunt:

— hidroliza amidonului la fabricarea glucozei, care are loc în câteva ore, numai, în prezenţa ionilor de hidrogen;

— oxidarea bioxidului de sulf la trioxid, în prezenţa buretelui de platină sau a pentoxidului de vanadiu;

— oxidarea bioxidului de sulf la trioxid în procedeul camerelor de plumb, unde NO este catalizatorul.

Catalizatorii care micşorează timpul de stabilire a echilibrului se numesc *catalizatori pozitivi,* spre deosebire de *catalizatorii negativi* care fac ca echilibrul să se stabilească numai după un timp mai lung, respectiv împiedică reacţia.

Catalizatorii acţionează în condiţii optime numai la o anumită temperatură. Peste această temperatură, activitatea catalitică scade şi poate chiar să se inverseze.

Promotorii sunt substanţe care, singure, nu sunt catalizatori, însă în amestec cu un catalizator măresc activitatea acestuia.

Otrăvuri de catalizatori se numesc substanţele care prin prezenţa lor împiedică activitatea catalizatorului.

O reacţie se numeşte *autocatalitică* atunci când din reacţie (care la început decurge cu viteză redusă) rezultă un produs care accelerează reacţia. Un exemplu este descompunerea hidrogenului seleniat, care este catalizată de selenul rezultat:

Se numeşte *cataliză homogenă* reacţia catalitică în care substanţele ce reacţionează formează cu catalizatorul un sistem cu o singură fază (homogen) adică sunt în aceeaşi stare (lichid sau gazos).

Cataliza heterogenă este atunci când catalizatorul este în altă fază decât sistemul, de exemplu buretele de platină solid faţă de sistemul gazos H_2 şi O_2

Catalizatorii solizi se mai numesc *substanţe de contact.*

Unele teorii explică fenomenul catalizei prin formarea unei substanţe intermediare care este foarte activă şi reacţionează uşor mai departe (pentru cataliza homogenă în general). Dacă reacţia:

$$A + B = AB$$

Scanned with OKEN Scanner

decurge mai repede prin prezenţa catalizatorului X, se admit reacţiile intermediare:

$$A + X = AX$$
$$AX + B = AB + X$$

catalizatorul nu se consumă deci.

In unele cazuri, aceşti produşi intermediari au putut fi identificaţi şi chiar izolaţi.

O altă teorie admite activarea participanţilor reacţiei printr'o reacţie de suprafaţă, sau chiar amândouă felurile de activare, sau admite că prin prezenţa catalizatorului se micşorează energia de activare a moleculelor, făcând deci mai uşoară posibilitatea lor de a reacţiona (pentru cataliza heterogenă).

Activarea moleculelor se poate face prin lumină: reacţiuni fotochimice, sau prin căldură: majoritatea reacţiilor.

O teorie mai nouă explică acţiunea catalitică prin reacţii în lanţ, adică energia eliberată de un număr de molecule care reacţionează este trecută asupra unui număr de alte molecule învecinate, pe care le activează, până depăşesc nivelul potenţialului dela care reacţia se produce.

Reacţiile catalitice sunt foarte sensibile şi se utilizează tot mai mult în analiza chimică.

h) Reacţii induse

Sunt reacţii unde timpul de stabilire a echilibrului este modificat din cauza altei reacţii. Aşa de exemplu, oxidarea acidului sulfocianhidric:

$$2\,HSCN + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,HCN + 2\,H_2SO_4$$

are loc foarte încet. Dacă în soluţie se adaugă permanganat de potasiu, acesta oxidează HSCN la H_2SO_4. Se obţine însă într'un timp scurt, mult mai mult H_2SO_4 decât ar corespunde la cantitatea de $KMnO_4$ adăugat. Reacţia între HSCN şi $KMnO_4$ a antrenat odată cu sine şi reacţia între oxigen şi acidul sulfocianhidric. Se spune că această reacţie a fost indusă de prima, şi se notează astfel:

$$\begin{array}{l} HSCN + O_2 \quad \rightarrow - \\ HSCN + KMnO_4 \rightarrow + \\ \hline HSCN + O_2 \quad \rightarrow + \end{array}$$

Un alt exemplu este în cazul reacţiei de oxidare a arseniţilor de către oxigen; sau la oxidarea acidului oxalic cu permanganat:

1. $Na_2HAsO_3 + 1/2\,O_2 = Na_2HAsO_4$

care este indusă de reacţia:

$$NaHSO_3 + 1/2\,O_2 = NaHSO_4$$

2. $5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 8H_2O + 2MnSO_4 + K_2SO_4$

La început şi la rece, această reacţie are loc foarte încet, dar dacă după un timp se mai adaugă $KMnO_4$, el se decolorează foarte repede. Aceasta se întâmplă din cauză că reacţia de mai sus este indusă de reacţia:

$$Mn^{7+} + 4Mn^{2+} \rightarrow 5Mn^{3+}$$

care nu poate avea loc dela început, fiindcă în soluţie nu există mangan bivalent. La rândul lui, manganul trivalent oxidează acidul oxalic, reducându-se din nou la mangan bivalent.

Scanned with OKEN Scanner

Deci rezultă schema de mai jos:

$$\begin{array}{l} Mn^{7+} + (COOH)_2 \rightarrow - \\ Mn^{7+} + Mn^{2+} \rightarrow + \\ \hline Mn^{7+} + (COOH)_2 \rightarrow + \end{array}$$

Schema generală a unei reacţii induse este următoarea:

$$\begin{array}{l} A + C \rightarrow - \\ A + B \rightarrow + \\ \hline A + C \rightarrow + \end{array}$$

A se numeşte actorul, B inductorul, iar C acceptorul. O parte a energiei de reacţie între actor şi inductor, se transmite sistemului actor-acceptor, care din această cauză poate reacţiona şi el.

Se crede că toate reacţiile oxido-reducătoare sunt reacţii induse. Invers, nu toate reacţiile induse trebue să fie oxido-reducătoare. Astfel, precipitarea cuprului cu hidrogen sulfurat în mediu acid induce şi precipitarea zincului şi a fierului. De altfel, multe alte reacţii sunt induse.

Alte exemple sunt următoarele:

O soluţie diluată de ioni Ca^{2+} nu precipită cu SO_4^{2-}; dacă în soluţie se află însă şi ioni Ba^{2+}, precipitarea sulfatului de bariu, induce şi precipitarea parţială a ionilor Ca^{2+}.

Un alt exemplu de precipitare indusă este reacţia de identificare a bismutului cu stanit alcalin. Schema acestei reacţii este următoarea:

$$\begin{array}{l} Stanit + Pb^{2+} \rightarrow - \\ Stanit + Bi^{3+} \rightarrow + \\ \hline Stanit + Pb^{2+} \rightarrow + \end{array}$$

Apariţia precipitatului abundent de plumb metalic redus este un indiciu al prezenţei urmelor de bismut.

Aceste fenomene poartă numele de precipitări induse. Cauzele precipitării induse pot fi numeroase, anume: oclusii, adsorbţie, amestecuri izomorfe, soluţii solide, cristale mixte sau formare de combinaţii chimice.

Analog precipitărilor induse, există şi solubilizări induse. Astfel HgS este insolubilă în $(NH_4)_2S_2$. Dacă în acelaşi timp cu mercurul s'a precipitat şi staniu ca SnS care este solubilă în $(NH_4)_2S_2$, împreună cu SnS, se va solvi şi o parte din HgS.

Sau de exemplu: $Co(OH)_3$ este insolubil în KCN, pe câtă vreme $Ni(OH)_3$ este solubil în KCN. Un amestec al acestor hidroxizi se disolvă uşor în KCN. Solubilizarea hidroxidului nichelic induce deci solubilizarea hidroxidului cobaltic.

Deasemenea, un amestec de $Cr(OH)_3$ şi $Fe(OH)_3$ se disolvă în NaOH, deşi numai $Cr(OH)_3$ formează cromitul respectiv.

La o reacţie indusă, se deosebesc două faze:

— perioada de *incubaţie*, în care se realizează condiţiile necesare favorabile pentru reacţia fundamentală şi

— perioada de *inducţie* în care reacţia are loc cu viteză mare.

Uneori există şi o perioadă finală, în care combinaţiile intermediare, formate în perioada principală de inducţie, se transformă în cele care corespund sfârşitului reacţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada de incubaţie se poate scurta prin ridicarea temperaturii, sau înlătura prin adăugarea unei substanţe corespunzătoare, de exemplu, la reacţia între $KMnO_4$ şi $(COOH)_2$, prin adăugare de ioni Mn^{2+} (inductorul).

Multe reacţii induse creează dificultăţi în analiză (precipitări şi disolvări induse); altele, în schimb, se utilizează în scopul recunoaşterii unor ioni şi sunt deobicei, foarte sensibile.

CAPITOLUL VI

ECHILIBRE INTRE PRECIPITATE ŞI SOLUŢIE

a) Formarea precipitatelor

Un precipitat se formează dacă la soluţia unei substanţe se adaugă o soluţie a altei substanţe care formează cu prima o combinaţie greu solubilă în condiţiile de lucru date (solvent, temperatură). Această combinaţie se va depune.

Formarea precipitatului are loc în mai multe etape: Intâi, la adăugarea unei foarte mici cantităţi de reactiv substanţa greu solubilă formată rămâne în soluţie; pe măsură ce se adaugă reactiv, această soluţie devine saturată şi apoi suprasaturată. In această stare, particulele combinate, greu solubile, sunt încă separate unele de altele fiind în soluţie. Starea de suprasaturaţie fiind nestabilă trece în etapa următoare, la formarea germenilor de cristalizare; aceştia sunt asocieri ale unui număr mai mic sau mai mare de molecule din substanţa greu solubilă. Prin aceste asocieri, numărul total de particule aflate în soluţie scade. In etapa următoare, în jurul fiecărui germen se depun molecule ale substanţei greu solubile formând un microcristal. Numărul acestor microcristale determină gradul de diviziune al precipitatului obţinut.

In ultima etapă, prin creşterea microcristalelor, se formează macrocristale. Creşterea cristalelor are loc prin adunarea moleculelor în jurul cristalului şi aranjarea lor în reţeaua cristalină, dacă este posibil. După cum viteza cu care se adună moleculele în jurul germenului, este mai mică sau mai mare decât viteza de aranjare în reţeaua cristalină, precipitatul obţinut va fi cristalin, sau gelatinos, respectiv amorf pentru un timp oarecare sau practic definitiv. Prin acest mod de creştere a cristalelor, un precipitat gelatinos sau amorf, poate deveni cristalin, dacă trece un timp suficient, şi dacă viteza de aranjare a moleculelor (ionilor) în cristal nu este prea mică. Această viteză este cu atât mai mare, cu cât substanţa respectivă are un caracter mai heteropolar. De aici rezultă că nu este necesar să se aştepte ca precipitatele gelatinoase ale substanţelor homeopolare, prin şedere, să devină cristaline.

Un frumos exemplu de transformarea precipitatelor îl dă precipitarea unei soluţii concentrate de $CaCl_2$ cu o soluţie concentrată de Na_2CO_3.

$$(Ca^{2+} + 2\,Cl^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = CaCO_3 + 2\,(Na^+ + Cl^-)$$

In primul moment, $CaCO_3$ se separă ca un precipitat tipic amorf (gelatinos) care, apoi, trece repede la $CaCO_3$ cristalin, care se depune. Experienţa reuşeşte cu atât mai bine, cu cât soluţiile întrebuinţate sunt mai concentrate.

Avantajele unui precipitat macrocristalin faţă de unul gelatinos, amorf sau microcristalin sunt mai multe şi anume:

— cu cât cristalele unui precipitat sunt mai mari, cu atât el se filtrează mai uşor;

— cu cât cristalele unui precipitat sunt mai mari, deci cu cât suprafaţa

Scanned with OKEN Scanner

totală de separare între substanţa solidă precipitată şi solvent este mai mică, cu atât precipitatul adsoarbe mai puţine particole străine, şi se spală deci mai uşor de substanţele străine adsorbite;

— deasemenea cu cât suprafaţa între precipitat şi lichid este mai mică, cu atât precipitatul este atacat mai puţin de lichid şi deci solubilitatea lui este mai mică.

Dependenţa solubilităţii unui precipitat de suprafaţa mijlocie a cristalelor care îl formează, este dată de relaţia:

$$\log \frac{S}{S_\infty} = \frac{K}{\sqrt{s}}$$

în care S este solubilitatea precipitatului;

S_∞ — solubilitatea precipitatului, dacă ar fi format dintr'un singur cristal cu suprafaţa infinită;

K — o constantă (dependentă de temperatură);

s — suprafaţa mijlocie a cristalelor care formează precipitatul.

Egalitatea se mai poate scrie şi astfel:

$$\frac{S}{S_\infty} = 10^{\frac{K}{\sqrt{s}}}$$

$$S = S_\infty \cdot 10^{\frac{K}{\sqrt{s}}}$$

Cu cât cristalele sunt mai mici, suprafaţa lor s va fi mai mică şi cu atât, solubilitatea S a precipitatului va creşte.

Din cauza avantajelor prezentate de precipitatele macrocristaline este important să se influenţeze modul lor de formare. Aceasta este posibil. Cum s'a spus, în unele cazuri, precipitatele gelatinoase sau amorfe, pot deveni cristaline prin şedere. Dacă precipitatul devine, dela început cristalin, nu se poate influenţa. Se poate însă acţiona în sensul obţinerii unui precipitat cu cristale mai mari în cursul formării lui.

Cristalele formate vor fi cu atât mai mari, cu cât numărul lor va fi mai mic, pentru o anumită cantitate de precipitat. Acest număr este însă proporţional cu numărul germenilor de cristalizare, număr care la rândul lui, depinde de gradul de suprasaturare al soluţiei. Dacă gradul de suprasaturare este mai mic se vor forma germeni puţini şi invers. Pentru o anumită temperatură numărul germenilor va creşte cu cantitatea de substanţă aflată în soluţie, sau cu cantitatea de reactiv adăugată. *Deaceea, reactivul se adaugă totdeauna în picături.* Pe de altă parte, pentru o anumită cantitate de substanţă, gradul de suprasaturare scade când creşte temperatura, fiindcă solubilitatea unei substanţe creşte în general cu temperatura. Deaceea *precipitările se fac la cald* şi reactivul de precipitare se adaugă în picături.

Prin ridicarea temperaturii, creşte şi viteza de aranjare a particulelor în reţeaua cristalină, deci *trecerea stării gelatinoase la cristalină se face mai uşor la încălzire,* şi, din această cauză, precipitările se fac deasemenea la cald.

Viteza de formare a cristalelor, deci a precipitatelor *creşte prin agitarea soluţiei,* fiindcă, în acest mod, germenii de cristalizare prezenţi vin în contact cu o cantitate mai mare de soluţie, încă suprasaturată.

Iată deci care este rostul agitării: acela de a ajuta la creşterea cristalelor, cu alte cuvinte, de a grăbi o precipitare cât mai complectă.

Fie un germen, respectiv un microcristal sau un cristal în repaus; în imediata vecinătate se află o zonă de soluţie a cărei concentraţie este hotărîtă

de solubilitatea precipitatului. Cu cât creşte distanţa dela cristal, cu atât creşte şi concentraţia. In acest caz, (cristalul închipuit în repaus) aportul de molecule la cristal se datoreşte numai difuziunii.

Există şi cazuri, când cu toate că soluţia este suprasaturată, germenii de cristalizare nu se formează. Atunci ei trebue introduşi în soluţie. Aceasta are loc prin *însămânţare*, adică adăugarea unei cantităţi de cristale, deobicei din aceeaşi substanţă sau din alta, care vor funcţiona ca germeni de cristalizare. *Frecarea cu bagheta* de sticlă a pereţilor vasului are acelaşi scop, fiindcă, prin aceasta, se desfac particule mici de sticlă de pe baghetă sau depe vas, care şi ele pot servi ca germeni de cristalizare.

Prin faptul că germenii de cristalizare nu trebue să fie din aceeaşi substanţă care este disolvată, rezultă că soluţiile, care trebue păstrate în stare de suprasaturare, trebue să fie ferite cu grijă de orice impuritate, chiar de pulberile din atmosferă, pentru a nu precipita.

b) Adsorbţia

Se numeşte interfaţă, suprafaţa de separaţie a componenţilor dintr'un amestec. Ceeace caracterizează în special o interfaţă este:

— tensiunea superficială, care este dirijată perpendicular pe interfaţă şi care se datoreşte presiunii interioare a lichidului (gazului respectiv). Presiunea interioară determină valoarea constantei a din ecuaţia lui Van der Waals:

$$(P + \frac{a}{v^2})\,(V - b) = RT$$

(b este covolumul gazului, adică volumul propriu zis al moleculelor). Ecuaţia gazelor perfecte

$$PV = RT$$

numai la temperatură destul de ridicată.

— al doilea fenomen care are loc pe interfaţă, mai ales pentru sistemele solid-lichid, este adsorbţia, care este o consecinţă a tensiunii superficiale.

Adsorbţia este un fenomen de pe urma căruia o substanţă disolvată va avea concentraţii diferite în faza de dispersie şi pe interfaţă. Această substanţă se numeşte adsorbită. Adsorbţia are loc numai atunci când prin acest fenomen tensiunea superficială a interfeţei scade. Electroliţii sunt totdeauna adsorbiţi, deoarece fac să scadă tensiunea superficială a interfeţelor.

Variaţia concentraţiei a în molecule gram pe unitatea de suprafaţă, între restul fazei lichide şi faza lichidă fixată la suprafaţa particulei adsorbante este dată de următoarea relaţie:

$$a = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

în care:

R este constanta gazelor;

T — temperatura absolută;

σ — tensiunea superficală a interfeţei;

c — concentraţia moleculară mijlocie, în restul fazei lichide a substanţei adsorbite.

Adsorbţia este cu atât mai puternică cu cât curbura $\frac{1}{\pi}$, a interfeţei este mai mare, deci cu cât raza particulelor de adsorbţie este mai mică sau cu cât dimensiunea este mai mică (a se vedea despre adsorbţie la capitolul — adsorbţia la coloizi).

Scanned with OKEN Scanner

c) Starea coloidală

1. Generalităţi. Dispersând o substanţă într'un mediu oarecare, proprietăţile amestecului depind de dimensiunile particulelor dispersate. Substanţa dispersată constitue faza dispersată, mediul se numeşte fază de dispersie. Dacă particulele fazei dispersate sunt de ordinul de mărime 0,1 μ*) şi mai mare, sistemul se numeşte grosier dispers. Dacă particulele fazei dispersate sunt de ordinul de mărime 1 mμ**)—0,1 μ, sistemul se numeşte coloidal dispers (soluţie coloidală).

Dacă particulele fazei dispersate sunt mai mici decât 1 mμ, sistemul se numeşte molecular dispers, sau soluţie propriu zisă. Un astfel de sistem poate să aibă şi mai mulţi componenţi în faza dispersă. Dacă gradul de dispersiune este diferit, sistemul se numeşte polidispers.

Proprietăţile unui asemenea sistem depind, în cea mai mare măsură, de gradul de dispersiune, şi prin urmare, o soluţie coloidală este definită prin mărimea particulelor aflate în suspensie. Starea de agregaţie a fazei dispersate într'o soluţie caloidală poate fi oricare, cu excepţia sistemului gaz-gaz, unde bine înţeles, nu poate exista decât dispersie moleculară şi în acest caz nu poate fi un sistem polidispers.

In tabela 6 se dau sistemele polidisperse posibile.

Tabela 6

Clasificarea sistemelor coloidale

Mediul de dispersiune	Faza dispersă	Exemple
gazos	lichid	negură } *aerosoli*
gazos	solid	fum } *aerosoli*
lichid	gazos	spumă
lichid	lichid	ulei în apă *(emulsie)*
lichid	solid	soluţii coloidale propriu zise *(suspensii)*
solid	gazos	incluziuni de gaze în minerale
solid	lichid	incluziuni de lichid în minerale
solid	solid	sticle, aliaje.

*) 1μ = un micron = $\frac{1}{1000}$ mm = $1 \cdot 10^{-3}$ mm = $\frac{1}{1\,000\,000}$ m = $1 \cdot 10^{-6}$ m

**) 1 m μ = un milimicron = $\frac{1}{1\,000\,000}$ mm = $1 \cdot 10^{-6}$ mm

Soluţiile coloidale nu sunt optic vide cum sunt soluţiile adevărate. O rază de lumină care pătrunde printr'o soluţie coloidală este reflectată şi polarizată, total sau parţial, de particulele aflate în soluţie (efectul Tyndall).

Starea coloidală nu este o caracteristică a unor anumite substanţe, fiindcă orice substanţă prin mijloace potrivite se poate aduce sub această formă.

Ea nu este stabilă. Prin anumite influenţe şi acţiuni, faza dispersată se poate separa de faza de dispersie. Sistemul coloidal iniţial se numeşte ***sol***, iar faza dispersată, ***când se separă*** de faza de dispersiune, se numeşte ***gel***. Trecerea dela sol la gel se numeşte ***coagulare, precipitare*** sau ***floculare***.

Coagularea poate avea loc:
— în urma unei încălziri a solului;
— prin evaporarea fazei de dispersie;
— prin acţiunea curentului electric;
— prin adăugarea, la sol, a unui electrolit;
— prin acţiunea unui al doilea coloid.

Fenomenul invers floculării, deci trecerea dela gel la sol se numeşte *peptizare.*

Când mediul de dispersie este lichid, solul se numeşte *liosol.* In cazul apei, numirea este *hidrosol;* în cazul alcoolului *alcoosol,* etc. Gelul unui coloid nu trebue să fie o substanţă chimic pură, de multe ori el conţine o cantitate din lichidul dispersat. In acest caz, gelul se numeşte *liofil (hidrofil,* dacă reţine apă). Dacă gelul nu mai conţine din lichidul de dispersiune, se numeşte *liofob (hidrofob,* dacă nu reţine apa). Gelurile liofile au aspect *gelatinos,* cele liofobe au aspect *pulverulent.* Gelurile liofile se pot îmbiba cu faza de dispersiune şi prin aceasta, se umflă, iar prin adăugarea suficientă a lichidului respectiv, se transformă din nou în soluri. Deaceea se mai numesc şi *reversibile* pe când gelurile liofobe sunt *ireversibile.*

2. *Adsorbţia la coloizi.* Dimensiunile particulelor coloidale, numite şi ultramicroni, fiind foarte mici, curbura interfeţelor $1/r$ care separă faza dispersată de faza de dispersie este foarte mare; deaceea puterea de adsorbţie a ultramicronilor va fi mare. Adsorbţia este mare mai ales în cazul ionilor unui electrolit, care se află în soluţie în acelaşi timp cu coloidul; aceştia vor fi adsorbiţi, fiindcă micşorează tensiunea superficială a interfeţei.

Fenomenul nu constă numai într'o simplă fixare a ionilor de către ultramicroni, ci aceştia se înconjură cu mai multe straturi:

— un strat monomolecular de solvent, fixat puternic (Dumanschi).

— al doilea strat molecular de solvent, mai gros, şi fixat mai puţin puternic; se găseşte numai la coloizii liofili;

— un strat de ioni, cu semn contrar ultramicronului, fixaţi foarte aproape de interfaţă;

— al doilea strat de ioni, de semn contrar *celor din stratul precedent,* fixaţi mai slab, la o distanţă mai mare de particulă.

Straturile cu cele două feluri de ioni, formează *stratul dublu, zis al lui Helmholtz.* Nu toţi ionii sunt adsorbiţi cu aceeaşi putere şi ionul care este adsorbit mai puternic, deplasează pe cel care este adsorbit mai puţin puternic.

Regula Schultze—Hardy prevede că ionul cu o sarcină electrică mai mare deplasează ionii cu încărcare electrică mai mică şi dacă sarcina electrică este egală, ionul elementului cu numărul de ordine mai mare deplasează ionul elementului cu numărul de ordine mai mic.

In seria:

$$Li^+,\ Na^+,\ K^+,\ Rb^+,\ Cs^+,\ Be^{2+},\ Mg^{2+},\ Ca^{2+},\ Sr^{2+},\ Ba^{2+},\ Ra^{2+}$$

fiecare ion poate deplasa toţi ionii precedenţi. Excepţia dela regulă face ionul H^+, care deplasează toţi ceilalţi ioni, indiferent de încărcarea şi greutatea lor. Deplasarea se face păstrând echivalenţa sarcinilor electrice; un ion bivalent deplasează deci doi ioni monovalenţi, etc.

Rezultă de aici că ionii străini, fixaţi la suprafaţa, nu numai a unui coloid, dar şi a unui precipitat, pot fi înlăturaţi prin spălare cu apă acidulată, sau că adsorbţia se poate evita în măsură foarte mare dela început, efectuând precipitarea în mediu acid, bineînţeles dacă precipitatul nu este solubil în acidul respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

3. Sarcina electrică a coloizilor. In general, numărul ionilor de sarcină contrară, aflaţi în stratul dublu al lui Helmholtz, este egal. Aşa dar, din punct de vedere numeric, un ultramicron este neutru. Insă deoarece particulele coloidale sunt într'o continuă agitare (mişcarea browniană), unii ioni din stratul exterior rămân în urmă în faza lichidă, (fiind fixaţi mai slab) şi deaceea, particula se manifestă ca şi cum ar fi încărcată.

Sarcina electrică a ultramicronului, nu e determinată exclusiv de sarcinile ionilor adsorbiţi, fiindcă însăşi ultramicronul, în absenţa unui electrolit poate fi încărcat electric. Sarcina electrică a ultramicronului poate proveni din:

— Electricitatea de frecare, care se produce în urma frecării fazei dispersate cu faza de dispersie, din cauza mişcării browniene a particulelor.

— Prin adsorbţia selectivă a ionilor proveniţi dintr'o disociaţie parţială a substanţei care formează faza dispersată. Exemplu: într'o soluţie coloidală de $Fe(OH)_3$, se vor găsi, în cantitate redusă, ioni $[Fe(OH)_2]^+$ şi OH^-. Cum ionii OH^- nu sunt adsorbiţi, spre deosebire de ionii $[Fe(OH)_2]^+$, ultramicronii vor fi încărcaţi pozitiv.

— Prin adsorbţia selectivă a ionilor proveniţi dintr'o disociaţie parţială a fazei de dispersiune, de exemplu în cazul hidrosolurilor, pot fi adsorbiţi ionii H^+ sau OH^-.

— Printr'o adsorbţie selectivă a ionilor proveniţi din disocierea unor electroliţi, disolvaţi în faza de dispersie.

Stabilitatea sistemelor coloidale se datoreşte chiar acestei sarcini electrice, care împiedică ultramicronii de a se uni, şi astfel ei rămân în soluţie; solul nu se transformă în gel. Acelaşi rol de stabilizare îl joacă şi stratul de lichid fixat de ultramicron (pentru coloizii liofili) şi care împiedică apropierea prea puternică a ultramicronilor, împiedicând astfel asocierea şi la urmă depunerea, respectiv coagularea soluţiei.

In legătură cu semnul încărcării electrice regula lui Coehn stabileşte că particulele dintr'un material care nu conduc curentul electric (izolator) şi a cărui constantă dielectrică este mai mică dacât a mediului de dispersiune, se încarcă cu electricitate negativă.

4. Coagularea şi peptizarea coloizilor. Dacă la soluţia unui coloid, ai cărui ultramicroni sunt încărcaţi electric, se adaugă un electrolit, ai cărui ioni sunt adsorbiţi de către ultramicroni în măsură diferită, se pot ivi două cazuri:

— ionul adsorbit mai puternic are acelaşi semn cu sarcina ultramicronului; în acest caz stabilitatea sistemului creşte dela început;

— ionul adsorbit mai puternic are semn contrar sarcinii ultramicronului. Cele două sarcini se vor neutraliza. Dacă neutralizarea este parţială, stabilitatea sistemului descreşte, semnul sarcinii ultramicronului rămâne însă acelaşi ca la început.

La neutralizare totală, ultramicronul îşi pierde toată sarcina electrică şi stabilitatea solului este minimă; solul trece în gel (coagulare). In cazul când cantitatea de electrolit adăugată şi puterea de adsorbţie sunt mari, semnul încărcării ultramicronului se poate schimba chiar, şi stabilitatea sistemului creşte din nou (peptizare). Exemplu: într'o soluţie coloidală de caolină, particulele sunt încărcate negativ. Prin adăugare de clorură ferică această încărcare se neutralizează, deoarece ionul Fe^{3+} este mai puternic adsorbit decât ionul Cl^-. Astfel, stabilitatea solului ajunge la minim şi se produce coagularea. Dacă se mai adaugă clorură ferică, ultramicronii se încarcă pozitiv şi stabilitatea sistemului creşte din nou, solul peptizându-se.

Scanned with OKEN Scanner

Pe aceste fenomene se bazează coagularea şi peptizarea coloizilor prin electroliţi. Coagularea are loc când sarcina ultramicronilor este neutralizată; prin exces de electroliţi, coloizii pot trece din nou în stare de sol, deci să se disperseze (peptizare).

Coloizii au o mare însemnătate în biologie, lichidele organismului animalelor şi plantelor şi pământul arabil fiind sisteme polidisperse (coloidale). Deasemenea în multe procese tehnologice, coloizii joacă un rol însemnat.

Şi în analiza chimică, coloizii joacă un rol foarte mare.

Astfel, multe precipitate pot forma soluţii coloidale. Când se prevede formarea unui precipitat capabil să formeze un sol, se va căuta să fie obţinut sub formă de gel. In acest scop, se efectuează, printre altele, precipitarea la fierbere sau în prezenţa unui electrolit. Mediul acid, respectiv acidul clorhidric (la precipitarea cu H_2S în grupa a II-a) şi clorura de amoniu (la precipitarea în grupa a III-a cationi) au şi rolul de a coagula sulfurile respectiv hidroxizii ionilor metalici din grupele a II-a şi a III-a.

Consideraţiile dela adsorbţia, la interfaţă, sunt valabile şi pentru precipitatele cristaline, mai ales la cele fine, deoarece în ultima analiză şi aceste sisteme se pot considera şi de fapt sunt, sisteme polidisperse.

CAPITOLUL VII

REACŢII ŞI REACTIVI

a) Specificitatea şi sensibilitatea reacţiilor de recunoaştere

Se spune despre un reactiv că este cu atât mai specific, cu cât reacţionează cu mai puţini ioni. Un reactiv absolut specific pentru un ion, este cel care reacţionează numai cu acest ion, chiar în prezenţa tuturor celorlalţi.

Specificitatea unui reactiv este invers proporţională cu numărul ionilor care reacţionează cu el.

Un reactiv se numeşte *sensibil,* dacă permite identificarea unor mici cantităţi din substanţa care se analizează. O noţiune importantă pentru aprecierea sensibilităţii unei reacţii este *limita de recunoaştere,* sau limita de decelare. Se numeşte limită de recunoaştere, cantitatea minimă de substanţă care se poate identifica. Ea se exprimă în micrograme μg ($1\mu g = 10^{-6}g$). In microanaliză, mai ales, microgramul se notează cu γ.

Fiindcă nu este indiferent dacă o cantitate oarecare de substanţă necunoscută, se poate recunoaşte printr'o reacţie de identificare, într'un volum de 0,1 ml sau de 1000 ml, se mai introduce o noţiune pentru a caracteriza sensibilitatea unei reacţii, şi anume, *limita de diluţie.* Aceasta este concentraţia limită a soluţiei $\gamma/ml \cdot 10^6$, în care se poate identifica sigur substanţa, sau este raportul între unitatea de greutate a substanţei identificate şi cantitatea de solvent (se face o aproximaţie punând greutatea solventului egală cu volumul lui).

$$\textit{limita de diluţie} = \frac{\textit{cantitatea de substanţă (g)}}{\textit{volumul soluţiei (ml)}}$$

$$\frac{\textit{cantitatea de substanţă } (\gamma)}{\text{volumul soluţiei (ml} \cdot 10^6)} = 1 : \frac{\text{volumul soluţiei (ml} \cdot 10^6)}{\text{limita de recunoaştere } (\gamma)}$$

Cum se vede, limita de diluţie este şi volumul maxim în care se găseşte o cantitate de substanţă egală cu limita de recunoaştere.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu: o soluție de $AgNO_3$ precipită sulfura de argint, neagră, prin adăugare de H_2S:

$$2\ AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\ HNO_3$$

Limita de recunoaștere a acestei reacții este de 0,01 γ Ag, iar limita de diluție 1/500 000. Rezultă deci că volumul V (ml), în care 0,01 γ Ag poate fi încă recunoscut prin formarea sulfurii este:

$$1 : \frac{V \cdot 10^6}{0{,}01} = 1/500\,000$$

$$V = 0{,}005\ ml.$$

Când cantitatea de 0,01 γ Ag se află într'un volum mai mare decât 0,005 ml, argintul nu mai poate fi identificat. In acest caz, soluția respectivă ar trebui concentrată până se ajunge la concentrația necesară.

Reacțiuni cu picătura. Sensibilitatea unei reacții poate fi uneori mult mărită, dacă reacția se face în picături. In acest scop se întrebuințează plăci albe de porțelan emailate, cu mici adâncituri. Cu ajutorul unei baghete fine sau cu o micropipetă, se pune o picătură din soluția de analizat într'o adâncitură a plăcii de porțelan; se adaugă, cu altă pipetă, o picătură din reactivul ales și se observă schimbările care au loc. Pentru reacțiile unde se formează precipitate albe sau de culoare deschisă, se utilizează plăci cu email negru.

Reacții pe hârtie de filtru. In locul plăcilor de porțelan se poate utiliza și o hârtie de filtru. In acest caz, datorită unor fenomene capilare, sensibilitatea poate fi și mai mare.

b) Modificarea specificității reacțiilor de recunoaștere

O importantă problemă pentru chimia analitică este și aceea a găsirii de reactivi cât mai specifici, sau de a institui metode pentru ridicarea specificității reacțiilor de recunoaștere.

Metoda generală de ridicarea specificității reacțiilor de recunoaștere este aceea care duce la împiedecarea reacției ionilor accesorii (străini) cu reactivul care trebue să identifice ionul căutat. Această împiedecare a reacției dintre reactiv și ionii accesorii se poate realiza prin următoarele metode:

1) Prin disimularea ionilor accesorii. Trecem ionul prezent într'o combinație complexă suficient de stabilă, astfel încât concentrația ionului accesoriu rezultată din disocierea complexului format să fie sub limita de recunoaștere față de reactivul folosit.

De ex. pentru identificarea Co^{2+} cu SCN^- sub formă de $[Co(SCN)_4]^{2-}$ Fe^{3+} prezent împiedeca reacția deoarece se formează $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ de culoare roșie. Adăugând în soluție o fluorură, se va forma complexul $[FeF_6]^{3-}$ foarte stabil. Prin disocierea acestui complex: $[FeF^6]^{-3} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6F^-$, concentrația în ioni Fe^{3+} este sub limita de recunoaștere cu SCN^-. Cu ionul F^-, Co^{2+} nu formează un complex stabil.

Identificarea Cd^{2+} în prezența Cu^{2+} cu H_2S în soluție de CN^- când avem complecșii $[Cd(CN)_4]^{2-}$ și $[Cu(CN)_4]^{3-}$, se bazează tocmai pe stabilitatea diferită a acestor doi complecși. Putem spune că față de H_2S, Cu^{2+} este disimulat în timp ce Cd^{2+} nu este disimulat în soluția de CN^-.

Această metodă de ridicarea specificității reacțiilor, are un vast domeniu de aplicație.

2) Prin schimbarea valenței (sarcinei) ionului accesoriu. In exemplu de mai sus, dacă vom trece Fe^{3+} în Fe^{2+} prin reducere, de exemplu cu hidrazină, SCN^- va fi reactiv specific numai pentru Co^{2+}. Sau dacă de ex. avem Cr^{3+} și Al^{3+}, cu NH_4OH nu putem identifica Al^{3+} deoarece se formează ambii hidroxizi. Dacă vom trece Cr^{3+} în CrO_4^{2-}, identificarea Al^{3+} cu NH_4OH se va putea efectua. Sau dacă avem un amestec de Ag^+ și Hg_2^{2+}, trecem cu ajutorul acidului azotic (oxidare) Hg_2^{2+} în Hg^{2+} și astfel ionul Cl^- este un reactiv specific pentru Ag^+ în prezență de Hg_2^{2+}.

3) Prin precipitare în anumite condiții de pH. Este vorba de reacțiile de identificare care duc la formarea de precipitate. Mai precis este vorba de acele precipitate a căror formare nu poate avea loc decât dela un anumit *pH* (hidroxizi, fosfați, oxalați, cromați, etc.). Peste anumite limite ale concentrației ionilor de H^+, aceste precipitate nu se pot forma. De ex. în mediu acid, H_2S este un reactiv pentru Cu^{2+}, Hg^{2+}, etc. în prezență de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, etc. PO_4Bi se formează în soluție $n/10$ de NO_3H, în timp ce PO_4Al nu se formează în aceste condiții, respectiv PO_4H_3 nu este un reactiv pentru Al^{3+} în aceste condiții.

Sau de ex. cu NaOH în exces nu se poate forma $Al(OH)_3$, dar se poate forma $Fe(OH)_3$ și astfel în aceste condiții NaOH este un reactiv pentru Fe^{3+}.

Sau de ex. cu NH_4OH, Bi^{3+} este trecut integral la BiOCl greu solubilă, la *p*H ~ 2,2, în timp ce Pb^{2+} trece la $Pb(OH)_2$ numai la *p*H ~ 6,0, deci netrecând peste *p*H ~ 4, de ex., NH_4OH este un reactiv specific pentru Bi^{3+} în prezență de Pb^{2+}.

c) Modificarea sensibilității reacțiilor de identificare

Sensibilitatea unei anumite reacții nu este ceva fix; ea se poate modifica — ridica sau reduce — după condițiile de lucru. Este bine să se cunoască aceste condiții pentruca analistul să-și poate organiza lucrul astfel încât conducerea analizei să se desfășoare cu maximum de succes.

Iată care sunt în general factorii legați de condițiile de lucru și cari modifică sensibilitatea reacțiilor de recunoaștere.

1) Grosimea stratului de soluție.

2) Intensitatea și modul iluminării. Pentru a se arăta importanța modului de iluminare asupra sensibilității reacțiilor de recunoaștere care duc la formarea de precipitate, dăm următorul tabel:

Ionul de identificat	Reactivul	Limita de diluție	
		In eprubetă vizual	In eprubetă efect Tyndall
Ba^{2+}	H_2SO_4	$1:10^6$	$1:4.10^6$
Cl^-	$AgNO_3$	$1:2,5.10^6$	$1:3.10^8$
Ni^{2+}	dimetilglioximă	$1:5.10^7$	$1:5.10^8$

3) Temperatura. Atât pentru reacțiile care duc la formarea de precipitate cât și pentru acelea care duc la formarea de combinații complexe colorate, sen-

sibilitatea scade în general odată cu creşterea temperaturii, deoarece măreşte solubilitatea precipitatelor, respectiv măreşte disociaţia complexului colorat format.

4) pH-ul poate modifica deasemenea sensibilitatea reacţiilor. Solubilitatea multor precipitate este funcţie de *p*H; stabilitatea multor complecşi coloraţi este deasemenea funcţie de *p*H şi prin urmare sensibilitatea reacţiilor poate fi modificată odată cu *p*H-ul. De ex. identificarea Ni^{2+} cu dimetilglioximă se poate face cu succes numai în mediu slab acid, neutru sau slab alcalin (amoniacal). Deasemenea formarea sulfurilor, oxalaţilor, cromaţilor, fosfaţilor, etc. nu are loc decât numai dacă *p*H-ul nu scade sub o anumite limită.

5) Concentraţia reactivului adăugat poate modifica deasemenea sensibilitatea unei reacţii. Pentru identificarea Co^{2+} ca $[Co(SCN)_4]^{2-}$, este necesar după cum se ştie un exces de SCN^- în vederea deplasării spre dreapta a echilibrului: $Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$, în timp ce pentru identificarea Hg^{2+} cu I^- ca HgI_2, un exces de reactiv va scădea mult sensibilitatea reacţiei din cauza solvirii HgI_2; $HgI_2 + 2I^- \rightleftarrows [HgI_4]^{2-}$.

6. Succesiunea adăugării reactivilor, evident acolo unde sunt necesari mai mulţi prezintă de cele mai multe ori o importanţă hotărîtoare asupra sensibilităţii reacţiei considerate. De ex. pentru identificarea cromului ca CrO_4^{2-} sau după trecerea Cr^{3+} în CrO_4^{2-}, sub formă de acid percromic de culoare albastră prin tratare cu H_2O_2 în mediu de acid sulfuric, dacă eterul se adaugă după adausul de H_2O_2, acidul percromic format va avea timp suficient să se descompune întegral sau parţial. Deci după acidularea cu acid sulfuric a soluţiei de CrO_4^{2-}, se adaugă eter şi apoi H_2O_2. Acidul percromic format va fi imediat extras de eter şi reacţia de identificare a cromului va fi astfel incomparabil mai sensibilă.

Pentru reacţiile care duc la formarea de precipitate, în general sensibilitatea este cu atât mai mare cu cât precipitatul este mai greu solubil, cu cât este mai colorat şi cu cât proporţia în care intră în compoziţia precipitatului ionul de identificat, este mai mică.

Pentru reacţiile care duc la formarea de complecşi coloraţi, sensibilitatea este cu atât mai ridicată cu cât complexul format este mai stabil.

Inafara acestor factori care pot modifica sensibilitatea unei reacţii, tehnica de lucru are o mare influenţă asupra sensibilităţii reacţiilor de recunoaştere.

In general sensibilitatea unei reacţii creşte dela eprubete la placa de porţelan, apoi la hârtie de filtru şi final la microscop. De ex. reacţia de identificare a Fe^{3+} cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ are limita de recunoaştere 10 γ Fe în eprubetă 0,5 γ Fe pe hârtia de filtru şi 0,002 γ Fe la microscop.

Pentru identificarea aluminiului cu morin în lumina ultravioletă, limita de recunoaştere este de 0,2 γ Al pe placă şi de 0,005 γ Al pe hârtia de filtru. Pentru identificarea Ni^{2+} cu dimetilglioximă limita de recunoaştere este de 0,16 γ Ni pe placă şi 0,015 γ Ni pe hârtia de filtru.

Sensibilitatea reacţiilor de recunoaştere este deasemenea influenţată foarte mult de prezenţa altor ioni în soluţie. De ex. la identificarea ionului Co^{2+} cu nitrosonaftol, se pot identifica 0,21 γ Co (pe hârtia de filtru) în mod sigur în prezenţa fierului dacă acesta se găseşte cel mult de 1850 ori mai mult (în greutate) decât Co; se pot identifica sigur 0,84 γ Co (pe hârtia de filtru) dacă fierul se găseşte de cel mult 2100 ori mai mult decât Co. In soluţiile pure de Co^{2+}, limita de recunoaştere a reacţiei cu nitrosonaftol este de 0,05 γ Co (pe hârtia de filtru).

Scanned with OKEN Scanner

Deasemenea se pot identifica 0,8 γ Ni (pe hârtia de filtru) cu dimetilglioximă, dacă Co^{2+} se găseşte de cel mult 1250 ori mai mult decât Ni^{2+}. Se pot identifica 1,7 γ Ni cu dimetilglioximă (pe hârtia de filtru) dacă Cu^{2+} se găseşte de cel mult 590 ori mai mult decât Ni^{2+}; 0,1 γ Ni se pot identifica cu dimetilglioximă în prezenţa a 10.000 ori cantitate de Mn^{2+}.

După cum se vede din exemplele arătate, sensibilitatea reacţiilor scade odată cu creşterea concentraţiei ionilor străini prezenţi.

Pentru a exprima această influenţă a ionilor străini prezenţi avem noţiunea de *relaţie limită*. Pentru o anumită concentraţie a ionului de identificat, relaţia limită arată raportul dintre cantitatea (în greutate) acestuia şi cantitatea altui ion, la care reacţia de identificare a primului este sigură. In exemplele de mai sus relaţia limită $Co^{2+} : Fe^{2+}$ este 1 : 1850, respectiv 1 : 2100, etc.

d) Clasificarea reactivilor în chimia analitică

1. Indicatori de pH sau de neutralizare. In reacţiile unde se consumă sau se eliberează ioni hidrogen, pH-ul soluţiei îşi va schimba valoarea. Schimbarea se poate constata cu ajutorul indicatorilor de *p*H.

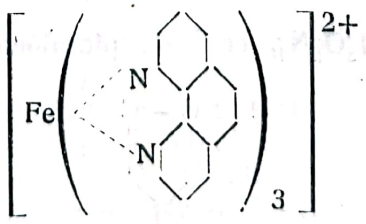
Iată o astfel de reacţie:

$$(Hg^{2+} + S_2O_3^{2-}) + H_2O = HgS + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

în care aciditatea soluţiei creşte. Adăugând un indicator de *p*H cu domeniul de viraj potrivit, se va schimba culoarea soluţiei. Astfel se dovedeşte prezenţa ionului tiosulfat prin ionul mercuric, sau invers.

2. Indicatori redox (de oxido-reducere). Multe substanţe îşi schimbă culoarea după valoarea potenţialului oxido-reducător al soluţiei în care se află, din cauza schimbării de structură pe care o suferă prin oxidare sau reducere. Aceste substanţe se numesc indicatori redox. Un astfel de reactiv este difenilamina ($C_6H_5—NH—C_6H_5$) care este oxidată în mediu oxidant, devenind albastră.

Cu cât potenţialul, la care un astfel de indicator îşi schimbă culoarea, este mai mare, cu atât specificitatea lui creşte, pentrucă el arată numai prezenţa oxidanţilor puternici. Astfel difenilamina este oxidată la un potenţial redus (0,76 V), deci reacţionează cu foarte multe substanţe oxidante; ca atare nu este un reactiv specific. In schimb ortofenantrolina feroasă, trece dela roşu la incolor sau foarte slab albastru, numai la un potenţial oxido-reducător mare (1,11 V în soluţie de acid sulfuric normal). Prin schimbarea culorii, ea arată prezenţa unor oxidanţi tari: MnO_4^-, Ce^{4+}, ClO^-.



3. Reactivi de adsorbţie. Există anumite substanţe, care dacă sunt adsorbite, îşi schimbă culoarea odată cu substanţa care le adsoarbe. Aceste schimbări de culoare sunt specifice şi pot fi întrebuinţate la identificări.

Aşa de exemplu soluţia unei sări de magneziu şi galben-tiazol este galbenă. Dacă magneziul se precipită sub formă de hidroxid, acesta adsoarbe galbenul-

tiazol, devenind roz. Prin această reacţie se poate deci identifica magneziul. Dacă nu se adaogă un exces de galben-tiazol, soluţia rămâne incoloră. La fel eosina, când este adsorbită de AgCl, îşi schimbă fluorescenţa, putând servi la recunoaşterea AgCl.

4. Reactivi cu formare de complecşi coloraţi. Despre aceşti reactivi s'a tratat la reacţiile cu formare de complecşi.

5. Reactivi de precipitare. Aceşti reactivi au fost studiaţi la reacţiile cu formare de precipitate.

6. Reactivi de fluorescenţă. Dacă un corp iradiat cu lumină de o anumită lungime de undă, emite lumină cu o lungime de undă mai mare (frecvenţă mai mică), se spune că prezintă fenomenul de luminiscenţă. Dacă un corp emite lumină numai atât timp cât este iradiat, fenomenul se numeşte fluorescenţă; dacă emisia are loc şi după aceea, fenomenul se numeşte fosforescenţă.

Această proprietate a unei substanţe poate fi folosită în analiză. Exemplu: acetatul de zinc şi uranil $(CH_3COO)_8(UO_2)_3Zn$ nu este fluorescent. Dacă se adaugă la soluţie, în mediu acetic, ioni Na^+, se obţine acetatul triplu de uranil, zinc şi sodiu, $(CH_3—COO)_9(UO_2)_3ZnNa$.

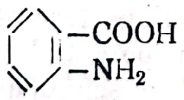
Această combinaţie fiind fluorescentă, ea poate deci servi la identificarea sodiului. Pentru aceasta, eprubeta din sticlă nefluorescentă se expune la lumina ultravioletă şi se observă fluorescenţa.

Recunoaşterea aluminiului cu morin se bazează pe fluorescenţa verde a combinaţiei ce se formează.

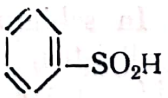
7. Reactivi catalitici. Proprietăţile catalice ale unor ioni, permit uneori, identificarea lor. Astfel, Mn^{2+}, nu este oxidat de ionul persulfuric $S_2O_8^{2-}$ decât foarte încet. Reacţia este catalizată de ionii de argint. Adăugând în soluţia de analizat, un amestec de ioni, Mn^{2+} şi $S_2O_8^{2-}$ şi dacă culoarea soluţiei trece în violet, prezenţa argintului este sigură.

8. Reactivi organici. Mulţi reactivi organici pot da cu ionii anorganici combinaţii greu solubile şi colorate caracteristic. Formarea acestora poate fi folosită la identificarea ionilor respectivi. Reactivii organici se pot clasifica în trei categorii:

— Combinaţii organice, care prin reacţii de dublu schimb formează săruri greu solubile ale ionilor respectivi. Exemple sunt: acidul antranilic, care dă antranilaţi greu solubili cu Zn, Co, Cu.



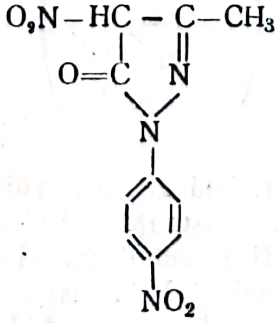
ac. antranilic



ac. benzensulfinic

Acidul benzensulfinic care dă benzen-sulfinaţi greu solubili cu Th, Fe, Zr, U, Ce.

Acidul picrolonic $C_{10}H_8O_5N_4$, care dă picrolonaţi greu solubili cu Pb, Ca şi Th.



ac. picrolónic

— Combinaţii organice, care formează combinaţii greu solubile, de adsorbţie, cu unii hidroxizi metalici, numite lacuri. Un astfel de reactiv este taninul pentru Al, Nb, Ta, Ga, U, etc.

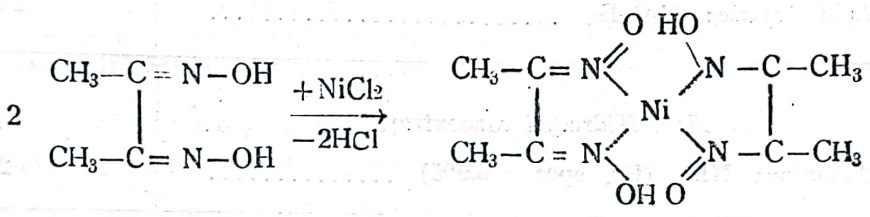
— Combinaţii organice care formează complecşi cu ionii metalici. Aceşti complecşi sunt de două categorii: complecşi propriu zişi şi complecşi interni.

Complecşi propriu zişi. Molecula organică se interpune între cationul şi anionul sării simple; anionii sunt deplasaţi în sfera exterioară a complexului, formând astfel un cation complex. Exemplu:

$$(SCN)_2Me^{II} + 2\,Py = [Me^{II}Py_2]\,(SCN)_2$$

unde Me^{II} poate fi cupru, cadmiu, zinc (cobaltul şi nichelul, ca şi cadmiul la rece, dau complecşi cu 4 molecule de piridină).

Complecşi interni. Atomul metalic este legat de molecula organică la atomi diferiţi, punându-şi în joc, pe lângă valenţele principale şi pe cele reziduale. Prin aceasta, iau naştere inele heterociclice. Complecşii interni nu dau reacţiile ionului metalic respectiv; în cele mai multe cazuri sunt coloraţi intens şi caracteristic; unii sunt greu solubili. Un exemplu este dimetilglioxima, care cu nichelul dă un complex intern, un precipitat roşu, cu constituţia:



e) Criteriul de alegere al reactivilor

Alegerea reactivilor depinde de satisfacerea următoarelor cerinţe:

— să formeze o combinaţie greu solubilă sau puţin disociată, pe cât se poate colorată;

— reacţia declanşată să fie o reacţie totală;

— reacţia să fie, dacă este posibil, specifică unui singur element sau grupări;

— să prezinte o mare sensibilitate pentru decelarea cantităţilor minime de substanţă.

Numărul reactivilor şi concentraţia. Numărul substanţelor întrebuinţate drept reactiv poate fi enorm. Ele se pot grupa în câteva clase şi anume:

— Combinaţii cu reacţie alcalină puternică cum sunt hidroxizii alcalini (KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, etc.).

— Combinaţii cu reacţie slab alcalină (NH_4OH, Na_2CO_3, etc.).

— Anionii, folosiţi ca reactivi pentru cationi (S^{2-}, PO_4^{3-} $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} HS^-, etc.).

— Cationi folosiţi ca reactivi pentru anioni (Ag^+, Pb^{2+}, Tl^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, etc.).

Toate aceste 4 grupe de reactivi sunt reactivi comuni ai anionilor, respectiv ai cationilor. Ei diferă între ei prin modul cum reacţionează, culoarea precipitatului obţinut, solubilitatea în apă şi diferite medii, etc.

Afară de reactivii comuni există reactivii speciali, substanţe care formează combinaţii cu un singur element sau grupare, ca de exemplu dimetilglioxima pentru identificarea ionului de nichel, ionul sulfocianhidric (SCN^-) pentru ionul feric, etc.

Reactivii se prepară în concentraţii anumite, cerute de practica analitică. In tabela 7 sunt indicaţi reactivii întrebuinţaţi curent, în concentraţiile obişnuite; urmează şi o tabelă (8) de greutăţi moleculare şi echivalente ale reactivilor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7.

Concentrațiile reactivilor întrebuințați curent în laborator

	Reactivul		Concentrația
	I. *Acizi concentrați*		
		gr. spec.	%
1	Acid clorhidric: HCl	1,189	37,9
2	Acid azotic: HNO_3	1,386	62,44
3	Acid sulfuric H_2SO_4	1,840	96,00
	II. *Acizi diluați (2 normal)*		g/1 000 ml
1	Acid clorhidric: HCl		72,92
2	Acid azotic: HNO_3		126,04
3	Acid sulfuric: H_2SO_4		98,09
4	Acid acetic: $CH_3—COOH$		120,06
5	Acid tartric: $C_4O_6H_6$		150,05
	III. *Hidroxizi concentrați*		%
1	Amoniac: NH_3 (Gr. spec. = 0,905)		27,00
	IV. *Hidroxizi diluați (2 normal)*		g/1 000 ml
1	Hidroxid de sodiu: NaOH		80,02
2	Hidroxid de potasiu: KOH		112,22
3	Hidroxid de amoniu: NH_4OH		70,10
	V. *Săruri*		
	a) soluții normale		g/1 000 ml
1	Carbonat de amoniu: $(HN_4)_2CO_3$		96,08
2	Clorură de amoniu: NH_4Cl		107,00
3	Carbonat de sodiu: Na_2CO_3		106,00
4	Sulfură de amoniu: $(NH_4)_2S$		68,15
	b) soluții normale		g/1 000 ml
5	Acetat de sodiu: $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$		136,07
6	Fosfat de sodiu: $Na_2HPO_4.12H_2O$		119,41
7	Hipoclorit de sodiu: NaClO		37,23
8	Azotit de sodiu: $NaNO_2$		69,01
9	Azotit de potasiu: KNO_2		85,11
10	Bicromat de potasiu: $K_2Cr_2O_7$		49,03
11	Clorură de calciu: $CaCl_2.6H_2O$		109,54
12	Sulfat de magneziu: $MgSO_4.7H_2O$		123,25
13	Clorură de bariu: $BaCl_2.2H_2O$		122,16
14	Clorură ferică: $FeCl_3$		54,07
15	Clorură ferică: $FeCl_3.3H_2O$		72,09
16	Ferocianură de potasiu: $K_4[Fe(CN)_6] . 3H_2O$		105,59
17	Acetat de plumb: $Pb(C_2H_3O_2).3H_2O$		189,60
18	Clorură stanoasă: $SnCl_2 . 2H_2O$		112,98
19	Azotat mercuros: $Hg_2(NO_3)_2$		262,61
20	Azotat de cobalt: $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$		145,54

Scanned with OKEN Scanner

(Urmare tabela 7)

	Reactivul	Concentrația
	c) soluții ½ normale	g/1 000 ml
21	Oxalat de amoniu:: $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$	35,53
22	Azotat de bismut: $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$	80,68
23	Clorură mercurică: $HgCl_2$	67,88
24	Tiosulfat de sodiu: $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	124,11
25	Bromură de sodiu: $NaBr . 2H_2O$	69,48
26	Bromură de sodiu: NaBr	51,46
27	Cianură de potasiu: KCN	32,55
28	Iodură de potasiu: KJ	83,01
29	Sulfocianură de potasiu: KSCN	48,59
30	Arseniat monopotasic: KH_2AsO_4	30,01
31	Sulfat de zinc: $ZnSO_4 . 7H_2O$	71,89
32	Sulfat de mangan: $MnSO_4 . 4H_2O$	55,77
33	Sulfat de nichel: $NiSO_4 . 7H_2O$	70,22
34	Sulfat de cadmiu: $CdSO_4 . 8/3 H_2O$	64,13
35	Sulfat de cupru: $CuSO_4 . 5H_2O$	62,43
36	Alaun cromic: $CrK(SO_4)_2.12H_2O$	83,24
37	Alaun $AlK(SO_4)_2.12H_2O$	79,09
	d) soluții 1/10 normale	g/1 000 ml
38	Acetat de uranil: $UO_2(C_2H_3O_3)_2 . 2H_2O$	21,23
39	Azotat de argint: $AgNO_3$	16,99

Tabela 8

Greutățile moleculare și echivalente

Combinații chimice	Greutatea moleculară	Greutatea echivalentă[1]	Combinații chimice	Greutatea moleculară	Greutatea echivalentă[1]
$AgNO_3$	169,9	169,9	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281,1	145,6
$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474,4	118,6	$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	499,4	124,8
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,4	111,1	CrO_3	100,0	33,33*
As_2O_3	197,8	49,45*	$CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	442,0	110,5
$AuCl_3$	303,6	101,2	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,7	124,9
$BaCO_3$	197,4	98,70	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,3	270,3*
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,3	122,2	$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482,2	482,2*
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (sat 5,95%)	315,5	157,8	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,2	392,2*
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.1	161,7	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,0	278,0*
Br_2 (sat 3,66%)	159,8	79,92*	H_3AsO_4	142,0	71,0*
$CaCO_3$	100,1	50,05	HBr	80,92	80,92
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219,1	109,6	$HC_2H_3O_2$ (acid acetic)	60.05	60,05
$CaCl_2O$	127,0	63,50*	$H_2C_4H_4O_6$ (ac. tartric)	150,1	75,05
CaF_2	78,08	39,04	HCN	27,02	27,02
$Ca(OH)_2$ (sat 0,13%)	74,09	37,05	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ac.oxalic)	126,0	63,00
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (sat 0,26%)	172,2	86,1	HCl	36,46	36,46
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	256,5	128,3	$HClO_4$	100,5	100,5
Cl_2 (sat 0,73%)	70,91	35,46*	HF	20,01	20,01
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,1	145,6	HJ	127,9	127,9
			HNO_3	63,02	63,02

1) Greutatea echivalentă este raportată la bazicitatea acizilor; în cazurile notate cu * se raportează la puterea de oxidare, respectiv reducere.

Procentele soluțiilor saturate notate în paranteză corespund numărului de grame conținute în 100 g soluție, la 15°C.

Scanned with OKEN Scanner

(Urmare tabela 8)

Combinații chimice	Greutatea moleculară	Greutatea echivalentă[1])	Combinații chimice	Greutatea moleculară	Greutatea echivalentă[1])
H_2O_2	34,02	17,01*	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	1236,3	206,1
$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$	518,1	259,05	$NaNH_4HPO_4\cdot 4H_2O$	209,1	69,70
H_2S (sat 0,48%)	34.08	17,04	NH_4OH	35,05	35,05
H_2SO_3	82,08	41,04	$NH_2OH\cdot HCl$	69,50	69,50
H_2SO_4	98,08	49,04	$(NH_4)_2S$	68,14	34,07
$HgCl_2$	271,5	271,5*	NH_4SCN	76,12	76,12
$Hg_2(NO_3)_2$	525,2	262,6	$(NH_4)_2SO_4$	132,1	66,05
$Hg(NO_3)_2\cdot 8H_2O$	468,7	468,7*	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,2	114,1*
KBr	119,0	119,0	$NaAsO_2$	130,0	65,0*
$KBrO_3$	167,0	27,83*	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	381,4	190,7
KCN	65,11	65,11	$NaBr$	102,9	102,9
K_2CO_3	138,2	69,10	$NaC_2H_3O_2\cdot 3H_2O$ (acetat)	136,1	136,1
KCl	74,55	74,55	$NaCl$	58,45	58,45
$KClO_3$	122,55	20,42*	$NaClO$	74,46	37,23*
K_2CrO_4	194,2	64,73*	Na_2CO_3	106,0	53,00
$K_2Cr_2O_7$	294,2	49,03*	$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	286,2	143,1
$K_3[Fe(CN)_6]$	329,2	109,7	Na_2F_2	83,99	42,00
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	422,4	105,6	$Na_2HAsO_4\cdot 12H_2O$	402,2	201,1*
KH_2AsO_4	180,1	90,0*	$NaHCO_3$	84,00	84,00
$K_2H_2Sb_2O_7\cdot 6H_2O$	543,8	135,9	$NaNO_2$	69,00	34,50*
KJ	166,0	166,0	$NaNO_3$	85,00	85,00
KJO_3	214,0	35,56*	$NaOH$	40,00	40,00
$KMnO_4$	158,0	31,60*	Na_2S	78,05	39,03
KNO_2	85,10	42,55*	$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	248,2	248,2*
KNO_3	101,1	101,1	$Na_2SO_3\cdot 7H_2O$	252,2	126,1
$KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$ (Seignette)	282,2	141,1	Na_2SO_3	126,0	63,00
KOH	56,10	56,10	$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$	322,2	161,1
$KSCN$	97,17	97,17	Na_2SO_4	142,1	71,05
K_2SO_4	174,3	87,15	$Na_2[SnCl_6]\cdot 6H_2O$	485.6	242,8
$MgCO_3$	84,32	42,16	$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	290.8	145,4
$MgCl_2\cdot 6H_2O$	203,3	101,7	$Pb(C_2H_3O_2)_2\cdot 3H_2O$	379,3	189,7
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	246,5	123,3	$Pb(NO_3)_2$	331,2	165,6
$MnCl_2\cdot 4H_2O$	197,9	98,95	PbO_2	239,2	119,6
MnO_2	86,93	43,47	$SbCl_3$	228,2	114,1
$MnSO_4\cdot 5H_2O$	241,1	120,55	$SnCl_2\cdot 2H_2O$	225,7	112,9
NH_3	17,03	17,03	$SrCl_2\cdot 6H_2O$	266,6	133,3
$(NH_4)_2CO_3$	96.09	48,045	$Ti(SO_4)_2$	240,2	60,05
$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ (oxalat)	142,1	71,05	$UO_2(C_2H_3O_2)_2\cdot 2H_2O$ (acetat)	424,3	212,1
NH_4Cl	53,50	53,50	$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	502,3	251,1
$(NH_4)_2HPO_4$	132,1	44,0	$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	287,6	143,8

Reacțiile întrebuințate. Reacțiile întrebuințate în analiza chimică sunt cele care formează combinații ușor de recunoscut (precipitat, culoare, miros, etc.).

In practica analitică, cele mai numeroase reacții întrebuințate sunt cele care formează combinații greu solubile, ca precipitate gelatinoase, amorfe sau de preferat cristaline; mai prețioase sunt precipitatele colorate, căci măresc sensibilitatea reacției.

Se mai utilizează reacții de formare a combinațiilor puțin disociate, care deasemenea sărăcesc soluția în ioni; și în acest caz se preferă reactivi care formează combinații colorate $(SCN)_3Fe$. Aceste combinații pot fi simple sau complexe.

In unele cazuri se utilizează reacții care duc la descompunerea substanței, producând degajări de gaze care pot fi recunoscute prin miros, culoare sau, uneori, chiar numai prin degajare.

Scanned with OKEN Scanner

f) Scrierea ecuațiilor chimice

In ecuațiile chimice moleculele combinațiilor care reacționează se pot scrie disociat, făcându-se abstracție, astfel, de gradul de disociere al diferitelor combinații și considerându-se moleculele integral disociate. O astfel de scriere corespunde și realității, pentrucă o ecuație chimică indică un moment și anume, momentul dinamic al reacției chimice. Pentru ca reacția chimică să aibă loc, trebue ca ionii să se găsească prezenți, deci acest moment este indicat printr'o ecuație chimică și anume, prin membrul întâi al ecuației. Nu este necesar ca toată substanța să fie inițial total disociată, căci disocierea electrolitică este un sistem în echilibru:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Pe măsură ce dispare cel puțin un ion, echilibrul se deplasează către dreapta, iar în soluție apar noi ioni, până la complecta epuizare a moleculelor (în funcție de poziția echilibrului).

In multe cazuri, ecuația chimică indică nu numai momentul reacției, ci însuși sistemul real din soluție.

In adevăr, dacă se consideră, pe de o parte soluțiile de analizat, iar pe de altă parte reactivii întrebuințați, tipurile de sisteme care se întâlnesc în analiza cantitativă, se pot reduce numai la câteva. Soluțiile de analizat cuprind în general săruri care trebue considerate integral disociate.

Reactivii întrebuințați sunt acizi, baze și săruri, care pot fi considerați integral disociați pentru diluțiile în care se lucrează. Scrierea reactivilor în ecuație chimică, complect disociați, corespunde deasemenea stării din soluție. Singuri acizii organici ca acidul acetic sunt numai parțial disociați, astfel încât scrierea moleculei de acid acetic, de exemplu, complect disociată, ar corespunde unui moment al reacției chimice.

La poliacizi a căror disociere se face în etape, scrierea moleculelor complect disociate, nu corespunde sistemului de disociere, dar indică momentul reacției chimice.

$$1.\ H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$$

$$2.\ HS^- \rightleftarrows S^{2-} + H^+$$

In soluțiile apoase de hidrogen sulfurat sunt prezenți următorii ioni; HS^-, S^{2-} și H^+, dar în reacțiile chimice intervin numai ionii de sulf bivalent.

In cazul bazelor slabe, ca hidroxidul de amoniu, ecuația chimică indică deasemenea numai momentul reacției, deoarece astfel de combinații, în soluție, sunt parțial disociate.

Cei mai mulți reactivi întrebuințați sunt însă săruri ale căror molecule se găsesc complect disociate; scrierea adoptată ilustrează astfel starea de fapt din soluție.

Un număr restrâns de reactivi, de astfel de săruri au în moleculă restul unui acid sau al unei baze slabe. Aceste combinații reacționează chimic cu elementele apei, hidrolizând. In urma acestei reacții chimice rezultă produși puțin disociați, iar soluțiile devin alcaline sau acide. De exemplu: o soluție de acetat de sodiu este alcalină, deasemenea alcalină este și o soluție de carbonat de sodiu, dar soluțiile de clorură ferică, azotat de bismut, etc. sunt acide. Cum această hidroliză parțială nu influențează mersul analizei calitative în care intervin totuși ionii, scrierea ecuațiilor chimice cu acești reactivi indică deasemenea momentul dinamic al reacției, iar nu sistemul existent în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

In membrul al doilea, care indică sistemul existent după reacţie, apare combinaţia în stare moleculară, puţin disociată sau greu solubilă. Combinaţiile secundare ale reacţiei se scriu deasemenea ionic, dacă sunt disociate.

Pentru reacţiile care nu au loc real între ioni, fie reacţii de descompunere a unor substanţe fie reacţiile în stare de topire, combinaţiile s'au scris sub formă moleculară.

In reacţiile considerate practic totale, se întrebuinţează, pentru separarea celor doi membri, semnul egal =. In reacţiile reversibile se întrebuinţează două săgeţi ⇄ care indică cele două reacţii în sens invers. In reacţiile care indică numai un sens calitativ, s'a întrebuinţat o singură săgeată → fără a se semnala şi latura cantitativă a reacţiei.

In reacţiile de oxidare, pentru ilustrarea schimbului de electroni care stă la baza acestor procese se arată, în scris, trecerea elementelor dintr'o stare de valenţă în alta, indicându-se prin cifre puse deasupra elementelor respective urmate de semnele + sau —, care corespund încărcării ionilor. Pentru complecta înţelegere a sistemelor oxido-reducătoare, se mai indică variaţia valenţei ionilor prin linii punctate care leagă starea iniţială şi finală a unui element.

CAPITOLUL VIII

APARATURA FOLOSITĂ IN SEMIMICROANALIZĂ

Aparatura folosită în semimicroanaliza calitativă cuprinde, pe deoparte piese identice cu cele folosite în macroanaliză dar de dimensiuni mai reduse, iar pe de altă parte şi piese deosebite. Se dă mai jos descrierea aparaturii folosite în semimicroanaliza calitativă. Dimensiunile sunt redate în milimetri.

Eprubeta. Se folosesc două feluri de eprubete. Eprubeta cilindrică (fig. 13 *a*) şi eprubeta conică la o extremitate (fig. 13 *b*), necesară obţinerii precipitatelor care se vor centrifuga.

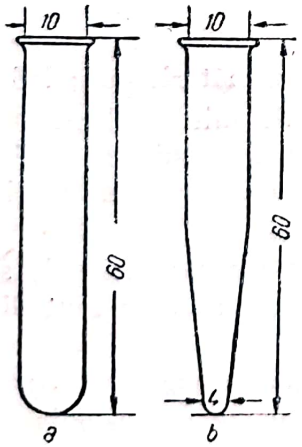


Fig. 13

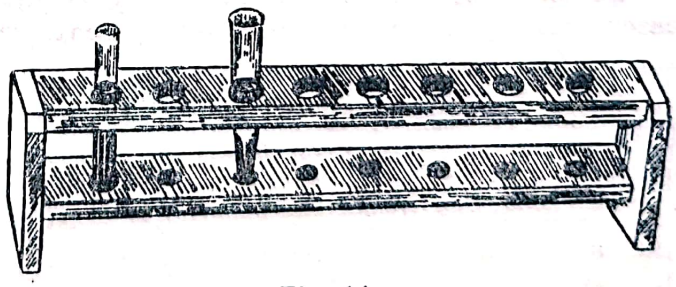


Fig. 14

Stativul pentru eprubete. Se confecţionează din lemn şi este asemănător cu cel folosit la macroanaliză (fig. 14).

Pahare, flacoane şi baloane cu fund plat, se folosesc pentru culegerea filtratului sau efectuarea precipitării cu un volum mai mare de soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Dimensiunile acestora sunt indicate în fig. 15.

Sticla de ceas şi placa de sticlă. Pentru efectuarea reacţiilor de identificare cu picătura şi cu formare de precipitate, se foloseşte sticla de ceas (fig. 16 *a*)

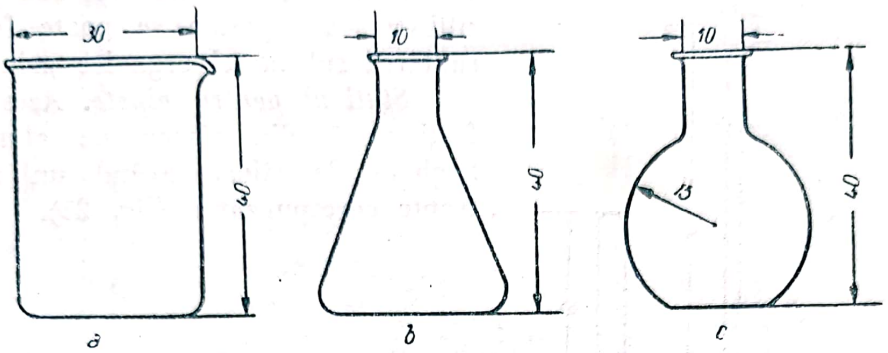


Fig. 15

sau placa de sticlă (fig. 16 *b*); folosind acestea precipitatul format se poate observa la lupă sau microscop.

Placa de porţelan cu adâncituri. Pentru efectuarea reacţiilor cu picătura se foloseşte şi placa de porţelan (fig. 17) care are o serie de adâncituri. Soluţia sau reactivul se aduce în una dintre aceste adâncituri.

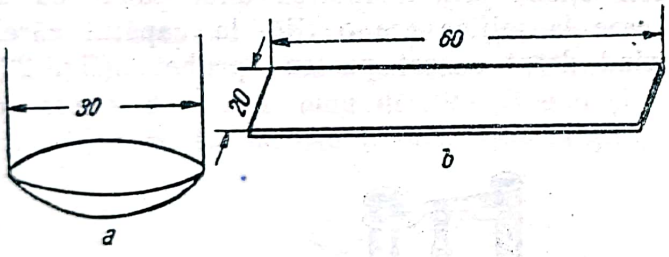


Fig. 16

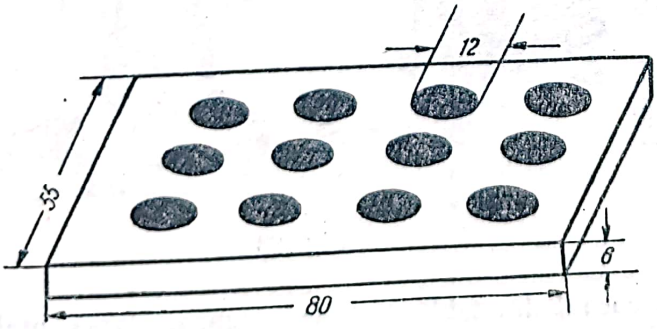


Fig. 17

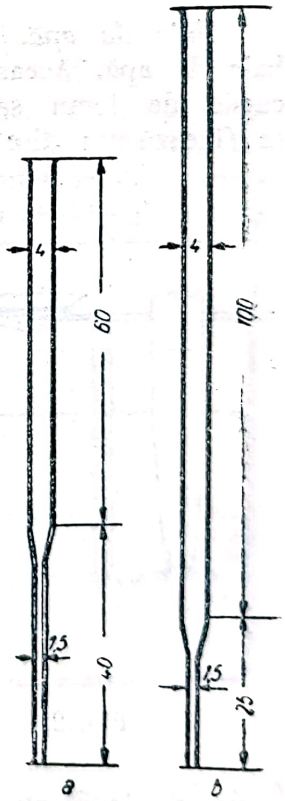


Fig. 18

Lupa şi microscopul. Pentru studiul mai amănunţit al precipitatelor se foloseşte lupa sau microscopul de formă şi construcţie obişnuită.

Pipete. Se folosesc pipete pentru adausul de reactivi în picături (fig. 18 *a*) şi pipete pentru scoaterea soluţiei de deasupra precipitatului în eprubeta de centrifugare (fig. 18 *b*).

Scanned with OKEN Scanner

Bagheta de sticlă pentru amestecarea lichidelor are forma din fig. 19.

Spatule. Pentru luarea substanţelor solide se folosesc spatule, care pot fi metalice (fig. 20 *a*) sau de sticlă (fig. 20 *b*). Spatula, atât aceea metalică cât şi aceea din sticlă, are o extremitate sau ambele plate. Metalul folosit poate fi aluminiul, oţelul, nichelul sau platina; în ultimul caz spatula se poate folosi şi la căutarea substanţei organice prin calcinare.

Stativul pentru pipete. Acesta se confecţionează din sârmă de aluminiu sau baghetă de sticlă, având un număr de trepte corespunzător (fig. 21).

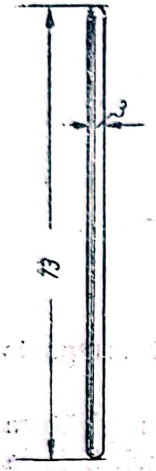


Fig. 19

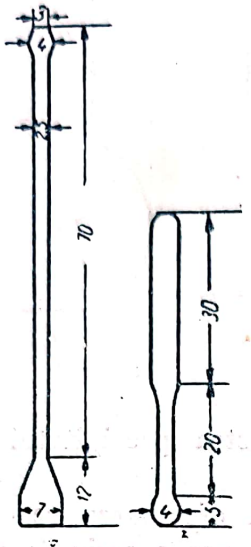


Fig. 20

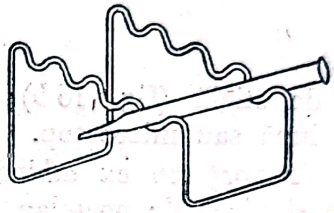


Fig. 21

Baia de apă. Pentru încălzirea sau evaporarea soluţiilor, se foloseşte o baie de apă. Aceasta se poate confecţiona prin adaptarea unui pahar cu un capac de lemn sau de metal, care la mijloc are o tijă la capătul căreia se fixează un disc cu găuri servind drept suport pentru eprubete (fig. 22).

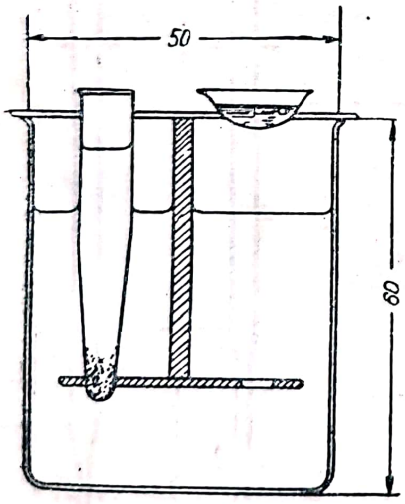


Fig. 22

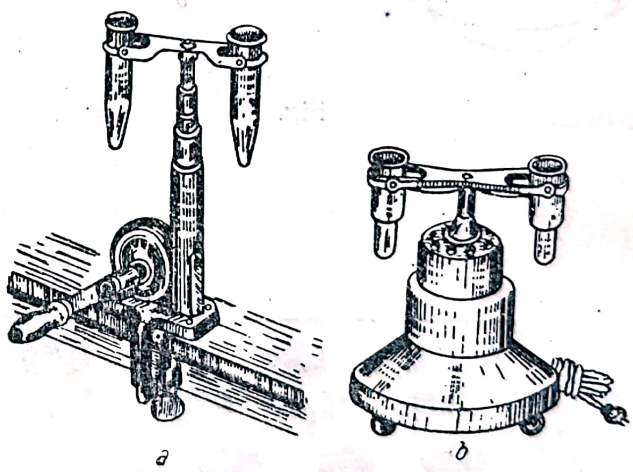


Fig. 23

Cele mai bune sunt băile care au corpul din tablă metalică (cupru, alamă, oţel) şi cărora li se adaptează capacul.

Centrifuga. Pentru separarea precipitatelor de faza lichidă se foloseşte cu bune rezultate centrifuga. Centrifuga poate fi acţionată de mână (fig. 23 *a*) sau poate fi electrică (fig. 23 *b*).

Aparatul pentru prepararea hidrogenului sulfurat. Pentru prepararea hidrogenului sulfurat se foloseşte fie un aparat Kipp de dimensiuni mai reduse, fie un aparat ca acela arătat în fig. 24.

Scanned with OKEN Scanner

Pâlnia. Pentru filtrare se foloseşte pâlnia (fig. 25).

Aparatul de filtrare. Pentru filtrarea mai rapidă sau pentru filtrarea unor cantităţi mai mici de precipitat se foloseşte aparatul de filtrare arătat în fig. 26.

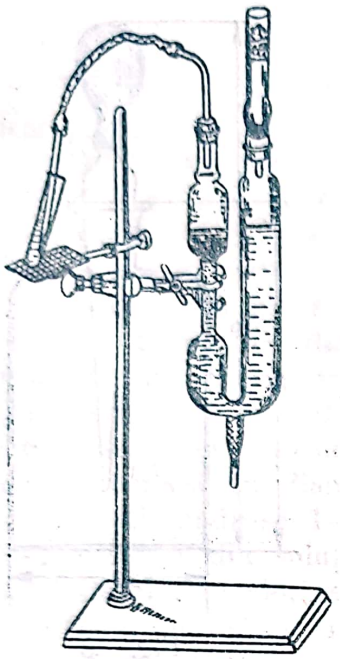


Fig. 24

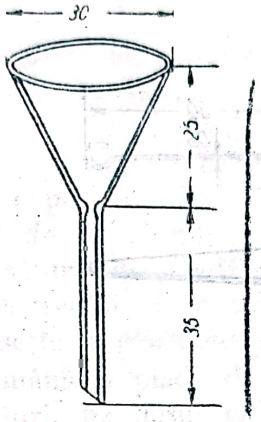


Fig. 25

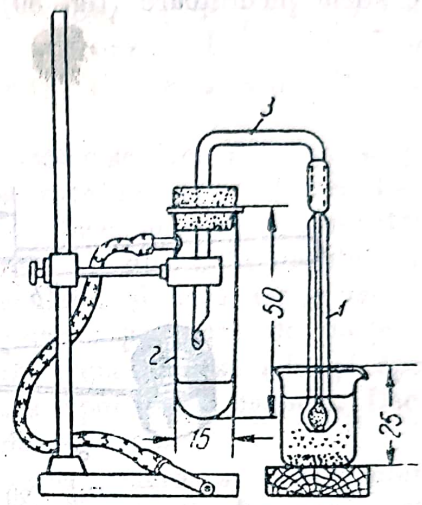
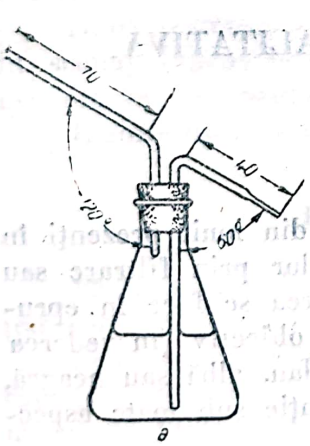


Fig. 26

Acesta se compune din două părţi principale; tubul de filtrare *1* şi eprubeta cu tub lateral 2, pentru culegerea filtratului. Tubul de filtrare *1* este un tub capilar de sticlă, lung de 50—60 mm şi cu diametrul interior de aproximativ 0,5 mm. La un capăt, tubul este lărgit şi aici se aşează un ghem de vată



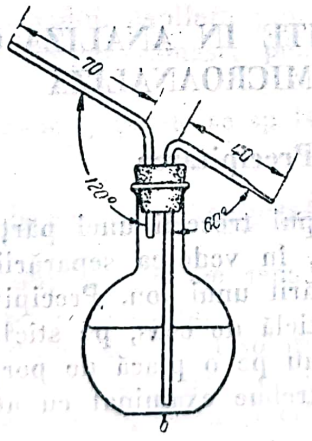


Fig. 27

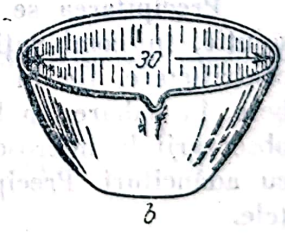


Fig. 28

sau asbest, care constituie obstacolul în calea precipitatului. Legătura între tubul de filtrare şi eprubeta cu tub lateral pentru culegerea filtratului se face cu un tub de sticlă capilar *(3)*, cum se vede în figură.

Spălătorul. Acesta se poate confecţiona adaptând un dop cu două tuburi fie la un balon Erlenmeyer de 50—100 ml, (fig. 27 *a*), fie la un balon cu fund plat, de aceeaşi capacitate (fig. 27 *b*).

Creuzetele şi capsulele de porţelan. Pentru încălzirea şi evaporarea soluţiilor se folosesc creuzete (fig. 28 *a*) sau capsule de porţelan (fig. 28 *b*).

Linguriţa şi firul pentru topit. Pentru desagregarea prin topire se folosesc fie creuzetele de platină, nichel, argint, etc., de formă obişnuită, fie linguriţa (fig. 29 *a*) confecţionată din aceleaşi metale; pentru cantităţi mai mici de substanţă se foloseşte firul metalic curbat la un capăt (fig. 29 *b*).

Sticle de reactivi. Pentru reactivi se pot folosi fie sticle obişnuite cu dop rodat, de 50—100 ml, fie sticlă picurătoare (fig. 30), de aceeaşi capacitate.

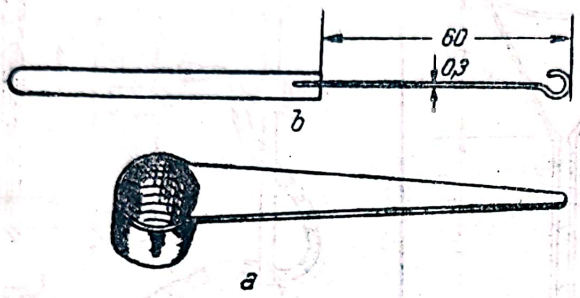


Fig. 29

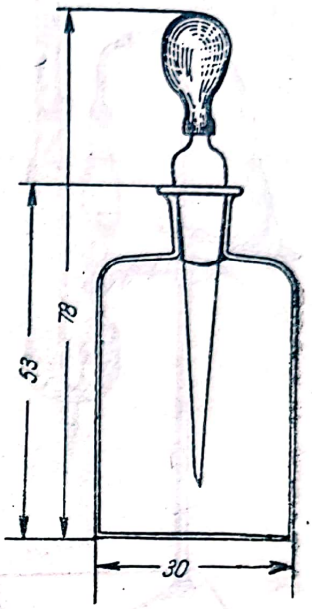


Fig. 30

Picătorul este un tub care ajunge până aproape de fundul sticlei, el are o îngroşare şlefuită care închide gâtul sticlei, iar la capăt, are o pară de cauciuc.

CAPITOLUL IX

OPERAŢIILE FOLOSITE IN ANALIZA CALITATIVĂ ŞI SEMIMICROANALIZĂ

a) Precipitarea

Precipitarea se face fie în scopul trecerii unei părţi din ionii prezenţi în soluţie, în combinaţii greu solubile, în vederea separării lor prin filtrare sau centrifugare, fie în scopul identificării unui ion. Precipitarea se face în eprubete, în pahare, în baloane, pe o sticlă de ceas, pe sticla obiectiv (în vederea observării la microscop sau lupă) sau pe o placă de porţelan, albă sau neagră, cu adâncituri. Precipitatul obţinut trebue examinat cu atenţie sub toate aspectele.

Din substanţa de analizat, adusă în soluţie, se ia în eprubetă 0,5—2,0 ml (în balon sau pahar se ia volumul de soluţie necesar), şi se adaugă reactivul în picături, până ce precipitarea este completă, agitând bine după fiecare adaus de reactiv. Controlul precipitării complecte se face adăugând o picătură de reactiv în soluţia limpede, care apare odată cu depunerea precipitatului, după trecerea unui anumit timp. Dacă nu apare o turbureală (opalescenţă), precipitarea este completă. Se recomandă să se adauge totdeauna un mic exces de reactiv, care, în acest caz, micşorează solubilitatea precipitatului.

Un exces prea mare de reactiv poate duce din contra, la solubilizarea precipitatului, atât din cauza puternicelor influenţe interionice, cât şi datorită

unor reacţii care pot duce la formarea de combinaţii complexe solubile. De exemplu precipitarea Hg^{2+} cu J^-;

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = 2(K^+ + Cl^-) + HgJ_2:$$

$$HgJ_2 + 2(K^+ + J^-) = [HgJ_4]^{2-} + 2K^+.$$

De multe ori, precipitatul poate forma uşor soluţii coloidale, soluţia de deasupra precipitatului fiind turbure. In acest caz solul format trebue să fie coagulat în întregime. In acest scop precipitarea se face la temperatură mai ridicată sau se încălzeşte vasul în care s'a efectuat operaţia. In acelaşi scop, precipitarea se face uneori în prezenţa unui electrolit care coagulează solul care se poate forma.

Precipitarea pe sticla de ceas sau pe sticla obiectiv se face punându-se pe sticlă 1—2 picături din soluţia de analizat, după care se pune alături 1—2 picături din soluţia reactivului. Cu o baghetă se face amestecul soluţiilor. Dacă trebue să se încălzească, atunci pe partea opusă a plăcii, în dreptul picăturii se pune o sârmă de cupru în prealabil încălzită şi care are o terminaţie circulară cu diametrul de 3—4 mm. Precipitarea pe placa de porţelan se face aducându-se 1—2 picături într'o adâncitură, după care se adaugă apoi 1—2 picături din soluţia reactivului şi se amestecă apoi cu o baghetă. Dacă precipitatul este alb, se foloseşte o placă neagră de porţelan.

Dacă nu există la îndemână o placă de porţelan neagră, se poate folosi o placă de sticlă cu adâncituri, pe dosul căreia se întinde un lac negru sau se poate lipi o bucată de hârtie neagră.

Dacă reactivii nu se găsesc în sticle picurătoare, atunci se lucrează cu pipete speciale.

Pentru fiecare reactiv trebue să existe o pipetă specială. Totdeauna un anumit reactiv se ia cu aceeaşi pipetă. Aceste pipete se aşează pe un stativ special, în formă de scară, confecţionat fie din sârmă (de aluminiu sau oţel zincat), fie dintr'o vergea de sticlă.

După terminarea lucrului, capilara pipetei se introduce într'un vas cu apă, în scopul îndepărtării soluţiei rămase, pentru a se evita înfundarea ei prin evaporarea solventului.

Inainte de a fi folosite, pipetele se spală bine cu apă distilată.

b) Separarea precipitatului de soluţie

Precipitatul odată obţinut, trebue separat de restul soluţiei şi de substanţele care sunt reţinute prin adsorbţie.

Separarea precipitatului de restul soluţiei se poate face, în general, pe trei căi: prin filtrare, prin decantare, prin centrifugare. In operaţiile semimicro şi micro, se foloseşte în special filtrarea şi centrifugarea.

a) Filtrarea. In analiza calitativă, filtrarea se face, deobicei, cu ajutorul unei pâlnii, prin hârtie de filtru sau printr'un tampon de vată. Filtrarea prin creuzet filtrant este mai puţin folosită.

Uneori se foloseşte aparatul de filtrare, mai ales pentru filtrarea unor cantităţi mici de soluţie şi atunci când prin centrifugare precipitatul nu se depune cantitativ pe fundul eprubetei (aderă la pereţi sau lichidul de deasupra nu este limpede).

b) Centrifugarea. Separarea precipitatului de soluţie se poate face foarte bine cu ajutorul centrifugării. Se utilizează fie o centrifugă acţionată de mână, fie o centrifugă acţionată electric.

Scanned with OKEN Scanner

Fie că precipitarea se face dela început în eprubeta de centrifugare, fie că se aduce suspensia precipitatului în eprubetă, prin forţa centrifugă care ia naştere cu învârtirea, precipitatul se depune la fund.

Forţa centrifugă *(F)*, sub acţiunea căreia particulele precipitatului se depun, este direct proporţională cu numărul de rotaţii (*n*), cu masa precipitatului (*m*) şi distanţa dela axul centrifugei la fiecare particulă (practic se ia la fundul eprubetei —*r*);

$$F = 0{,}0011 \cdot r \cdot m \cdot n^2$$

(*F* se exprimă în dine, *m* în grame, *r* în cm, *n* în rot/min.)

Cartuşele centrifugei în care se aşează eprubetele trebue să fie încărcate în mod egal, deoarece la o turaţie de 1 000—2 000 rot/min, forţa centrifugă este suficient de puternică pentru a putea cauza o rupere a axului de rotaţie printr'o decompensare a forţelor care acţionează asupra acestuia. In acest scop dacă nu există lichid de centrifugat în toate cartuşele, în cele rămase se introduc epubrete cu acelaşi volum de apă ca în celelalte.

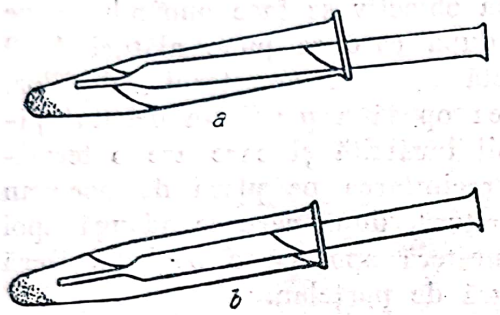


Fig. 31

In general, pentru precipitatele care se depun greu, rotirea timp de 3—4 minute cu o turaţie de 2 000 rot/min este suficientă. Dacă în acest interval de timp precipitatul nu se depune prin centrifugare trebue să se ajute depunerea prin adăugarea unui electrolit de coagulare.

Eprubeta de centrifugare trebue să fie degresată, deoarece altfel o parte din precipitat se fixează pe pereţi şi în consecinţă, se va pierde.

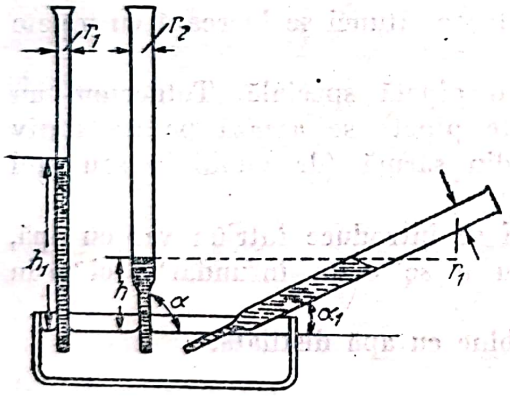


Fig. 32

Soluţia de deasupra precipitatului se poate turna în alt vas, dacă pe pereţi nu a mai rămas precipitat, sau poate fi scoasă cu ajutorul unei pipete. In acest scop, pipeta se introduce în eprubeta ţinută înclinat, ca în fig. 31 *a;* vârful pipetei trebue menţinut, tot timpul, sub suprafaţa lichidului şi la cel mult 1 mm de suprafaţa precipitatului. Pipeta nu trebue să fie paralelă cu peretele eprubetei (fig. 31 *b*), deoarece, în acest caz, dacă distanţa între pereţi este mică, din cauza forţelor capilare, lichidul se poate ridica în spaţiul format şi va avea loc în acelaşi timp o antrenare a precipitatului ceeace aduce cu sine necesitatea unei noi centrifugări după ce s'a scos pipeta din eprubetă.

Volumul de soluţie care în pipetă este invers proporţional cu raza tubului pipetei, *r*, cu densitatea soluţiei, *d*, cu unghiul pe care axul pipetei îl face cu suprafaţa lichidului şi direct proporţional cu tensiunea superficială σ a lichidului.

$$h = \frac{\sigma}{494 \cdot r \cdot d}$$

(*h* este înălţimea coloanei de lichid în capilară în cm, *r* în cm, σ în dine/cc).

Din fig. 32 se vede că pentru acelaşi *h*, volumul de lichid creşte odată cu înclinarea pipetei.

Scanned with OKEN Scanner

3. Spălarea precipitatelor. Precipitatele reţin prin adsorbţie cantităţi însemnate din ionii soluţiei şi, deaceea, pe deoparte pentru a putea fi siguri de reacţiile ionului precipitat, efectuate în soluţia de după disolvarea precipitatului, iar pe de altă parte pentru a putea identifica aceşti ioni în soluţiile obţinute după filtrare, precipitatele trebue spălate. Aşa dar, spălarea precipitatelor se face în scopul purificării lor. Este bine să se lucreze cu porţiuni mici, să se facă deci mai multe spălări; deasemenea trebue să se lase ca soluţia de spălare să se scurgă cât mai mult. Spălarea precipitatelor se face, fie numai cu apă distilată, fie cu o soluţie oarecare, dela caz la caz, cum se arată în metodele de lucru. Un număr de 2—3 spălări este, în general, suficient pentru analiza calitativă. Lichidul se adaugă la filtratul iniţial.

Controlul spălării se face luându-se 4—5 picături de filtrat pe o placă de porţelan şi apoi căutându-se, cu un reactiv indicat, prezenţa ionului care trebue înlăturat. Absenţa reacţiei indică o spălare suficientă.

4. Disolvarea precipitatelor. Reactivul de disolvare se adaugă în porţiuni mici, agitând după fiecare adaus sau amestecând bine cu bagheta. De multe ori, disolvarea precipitatelor este o reacţie înceată (mai ales la precipitatele vechi), deaceea, o nouă cantitate de reactiv de disolvare se adaugă numai după trecerea unui interval de timp, agitând totodată sau încălzind, după condiţiile de lucru.

5. Incălzirea şi evaporarea soluţiilor. Incălzirea se poate face fie direct pe flacăra unui microbec cu flacăra redusă la minim, cu toată atenţia pentru a nu sări soluţia afară, fie pe baia de apă. In acest scop, eprubeta se introduce în apa băii, iar evaporarea se face punându-se într'un ochi al băii paharul, creuzetul sau mai bine capsula cu soluţia. Este bine ca în apa băii să se introducă câteva bucăţi de porţelan neglazurat sau de piatră ponce pentru a se evita supraîncălzirea şi deci aruncarea apei. Evaporarea soluţiilor se mai poate face aducând vasul cu soluţie pe sita de asbest după care se încălzeşte cu flacăra unui microbec, redusă la dimensiunile potrivite, pentru a se evita fierberea sau aruncarea soluţiei prin supraîncălzire.

Pentru evaporări, plăcile încălzite electric sunt deasemenea potrivite. In acest caz, temperatura se potriveşte aşezând sub pahare sau capsule, plăci de asbest.

Când se evaporă până la uscare, sursa de căldură (becul sau curentul) se îndepărtează înainte de uscare, evitându-se în acest mod, o calcinare însoţită de o eventuală descompunere a reziduului.

6. Calcinarea. Calcinarea reziduurilor în vederea îndepărtării sărurilor de amoniu sau a distrugerii substanţelor organice, se face aducând vasul de porţelan (capsula sau creuzetul) pe flacăra becului. In acest scop, creuzetul sau capsula se aşează pe un triunghiu după care se lasă ca flacăra să acţioneze până la calcinarea dorită. După calcinare, creuzetul se lasă să se răcească şi numai după aceea se va prelucra reziduul, după prescripţia metodei folosite.

7. Topirea. De multe ori în vederea analizei unor minereuri, acestea trebue topite după amestecarea lor cu alte substanţe, pentru a le desagrega, în scopul uşurării solubilizării ulterioare.

Substanţa care se adaugă se numeşte desagregant.

Pentru efectuarea topirii se ia 0,02—0,05 g substanţă şi se amestecă cu de 4—6 ori cantitatea ei din desagregantul folosit (Na_2CO_3; $Na_2CO_3 + K_2CO_3$; $Na_2CO_3 + Na_2O_2$, etc.). Amestecul se face pe o foaie de hârtie lucioasă. Totul se aduce fie într'un microcreuzet de platină, nichel, argint (după prescripţia metodei) fie într'o linguriţă confecţionată din unul dintre aceste metale. Se aduce deasupra flacării şi se încălzeşte cu atenţie. Masa se topeşte; se încălzeşte încă 4—5 min după ce nu mai are loc o degajare de CO_2 (când

desagregantul conţine un carbonat) sau în general încă 4—5 min după ce topitura nu-şi mai modifică aspectul prin trecerea timpului. După răcire creuzetul cu topitura se tratează cu apă sau acizi, la cald sau la rece. După eliberarea vasului de topire, creuzetul se scoate cu o baghetă şi se spală deasupra vasului. Prelucrarea ulterioară se face după prescripţiile metodei folosite.

Cantităţile mici de substanţă se topesc, după amestecarea cu desagregant, cu ajutorul unui fir de platină sau de crom-nichel curbat la un capăt (fig. 29 *b*). Sârma se înfierbântă şi se aduce în masa amestecului de substanţă cu desagregant. Se introduce în flacără până la topire, după care picătura se scutură într'un mojar. Se repetă operaţia până ce s'a desagregat o cantitate suficientă de substanţă. Se fărâmiţează, iar pulberarea obţinută se prelucrează în vederea analizei.

Inainte de a se trece la expunerea proprietăţilor analitice a cationilor, în tabela 9 se arată clasificarea analitică a acestora precum şi locul pe care-l ocupă în sistemul periodic al elementelor.

In tabela 10 se arată locul elementelor în tabloul periodic precum şi comportările lor în funcţie de grupa analitică căreia îi aparţin.

Tabela 9

Sistematizarea cationilor în grupe analitice

Sistem periodic	Grupa alcalinelor V	Grupa carbonatului IV	Grupa sulfurii de amoniu III	Grupa hidrogenului sulfurat II	Grupa acidului clorhidric I
	Reactiv de grupă: reactivi speciali	Reactiv de grupă: carbonat de amoniu $(NH_4)_2(CO_3)$	Reactiv de grupă: $(NH_4)_2S$	Reactiv de grupă: H_2S	Reactiv de grupă: HCl
Grupa I	Li, Na, K, Rb. Cs	—	—	Cu, Au	Ag
Grupa II	Mg	Ca, Sr, Ba, Ra	Be, Zn	Cd, Hg (bivalent)	Hg (monovalent)
Grupa III	—	—	Al, Ga. Sc, Y Pământuri rare	—	Tl
Grupa IV	—	—	Ti, Zr, Hf, Th	Sn	Pb
Grupa V	—	—	Nb, Ta	V, As, Sb, Bi	—
Grupa VI	—	—	Cr. U	Mo, W, Se, Te	—
Grupa VII	—	—	Mn	—	—
Grupa VIII	—	—	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd, Os, Ir. Pt	—

Scanned with OKEN Scanner

TABLOUL PERIODIC AL ELEMENTELOR ȘI CLASIFICAREA ANALITICĂ A ACESTORA

Tabela 10

Perioada	Grupe principale I	II	III	Grupe secundare IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	Grupe principale IV	V	VI	VIII	0
1	H, H^+																	He
2	Li, Li^+	Be, $Be(OH)_2$											B, BO_3^{3-}	C, CO_3^{2-}	N, NO_3^-	O, OH^-	F, F^-	Ne
3	Na, Na^+	Mg, Mg^{2+}	Al, $Al(OH)_3$											Si, SiO_3^{2-}	P, PO_4^{3-}	S, SO_4^{2-}	Cl, Cl^-	Ar
4	K, K^+	Ca, $CaCO_3$	Sc, $Sc(OH)_3$	Ti, $Ti(OH)_4$	V, V_2S_4, V_2S_5	Cr, $Cr(OH)_3$	Mn, MnS	Fe, FeS	Co, CoS	Ni, NiS	Cu, CuS	Zn, ZnS	Ga, Ga_2S_3	Ge, GeS_2	As, As_2S_3, As_2S_5	Se, Se+S	Br, Br^-	Kr
5	Rb, Rb^+	Sr, $SrCO_3$	Y, $Y(OH)_3$	Zr, $Zr(OH)_4$	Nb, NbO_2OH	Mo, MoS_3	Tc	Ru, Ru_2S_3	Rh, Rh_2S_3	Pd, PdS	Ag_2S, Ag, AgCl	Cd, CdS	In, In_2S_3	Sn, SnS, SnS_2	Sb, Sb_2S_3, S_2S_5	Te, Te+S	J^-	Xe
6	Cs, Cs^+	Ba, $BaCO_3$	La, $La(OH)_3$	Hf, $Hf(OH)_4$	Ta, TaO_2OH	W, WS_3	Re, Re_2S_7	Os	Ir, Ir_2S_3	Pt, PtS_2	Au, Au_2S	Hg, Hg_2Cl_2	Tl_2S, Tl, TlCl	PbS, Pb, $PbCl_2$	Bi, Bi_2S_3	Po	At	Rn
7	Fr	Ra, $RaCO_3$	Ac, $Ac(OH)_3$	Th, $Th(OH)_4$	Pa	U, UO_2S												

carbonați — hidroxizi — sulfuri

	I	II	III	IV	V	anioni tipici	gaze inerte
Grupa analitică	I	II	III	IV	V		
Reactiv de grupă	HCl	H_2S	$(NH_4)_2S$	$(NH_4)_2CO_3$	fără reactiv de grupă		
Produsul reacției	cloruri	sulfuri	sulfuri hidroxizi	carbonați			

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA A DOUA

REACȚIILE CATIONILOR

CAPITOLUL X

GRUPA METALELOR ALCALINE

Proprietățile grupei. Această grupă analitică cuprinde următoarele elemente: litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu. Ionul amoniu (NH_4^+) este studiat tot aici, deoarece din toate punctele de vedere se comportă ca un ion metalic alcalin. Tot în această grupă se consideră și magneziul, fiindcă nu precipită cu reactivii celorlalte grupe de cationi, în analiză identificându-se după grupa metalelor alcalino-pământoase și înainte de metalele alcaline. Nu are un reactiv de grupă obișnuit.

Primele 5 elemente se găsesc în grupa întâia a sistemului periodic; ele sunt puternic electropozitive, din care cauză combinațiile lor sunt în cea mai mare parte solubile. Solubilitatea sărurilor din această grupă este redată în tabela 11.

In general, se observă că solubilitatea sărurilor simple crește cu greutatea atomică, deci dela litiu, către cesiu, pe când solubilitatea sărurilor duble și complexe descrește în aceeași ordine.

Tabela 11

Solubilitatea câtorva săruri alcaline în apă (g sare în 100 g H_2O la 15°C)

	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	0,27	4,44	delicvescent	92,6	foarte solubil	foarte solubil
Cl^-	77.8	35,9	35.3	33,0	90	200
Br^-	169	88,7	70	65,9	100	foarte solubil
J^-	161	178	170	137	150	foarte solubil
ClO_3^-	313	97,1	foarte solubil	6,6	5	—
ClO_4^-	—	delicvescent	20	1,0	1,09	—
SO_4^{2-}	35,6	16,8	74,2	11,1	45	180
NO_3^-	71,4	84,0	162	30.3	100	30
CO_3^{2-}	1,3	19,4	100	108	delicvescent	—
$[PtCl_6]^{2-}$	foarte solubil	solubil	0,67	1,1	0,14	0,08
$[SiF_6]^{2-}$	foarte solubil	foarte solubil	solubil	0,12	greu solubil	greu solubil
$[BF_4]^-$	foarte solubil	foarte solubil	25	0,6	greu solubil	greu solubil
$[Al(SO_4)_2]^-$	foarte solubil	foarte solubil	5,0	5,0	1,27	0,62

Caracterul analitic. Reactivii cationilor din această grupă sunt, în genere, anioni poliacizi, cu o structură complexă, care formează precipitate greu solubile. Singur magneziul are reactivi diferiți de ai grupei, dar comuni cu ai grupei următoare.

Scanned with OKEN Scanner

1. LITIU — Li —

Numărul de ordine 3; greutatea atomică 6,94; valența 1+.

Reacții pe cale uscată. Flacăra incoloră este colorată de sărurile de litiu, în roșu carmin. In prezența sărurilor de sodiu, culoarea este complect acoperită; privind flacăra printr'o sticlă subțire de cobalt ea devine din nou vizibilă.

Reacțiile ionului. Datorită caracterului analitic al ionului litiu, care face tranziția între grupa întâi și a doua, reactivii întrebuințați pentru identificarea lui în soluție nu sunt din cei comuni primei grupe. Reacțiile cu principalii reactivi sunt date mai jos.

1) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — adăugat soluției unei sări de litiu, în prezența amoniacului, și la cald, precipită o pulbere albă, carbonatul de litiu.

$$2(Li^+ + Cl^-) + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = Li_2CO_3 + (NH_4^+ + Cl^-)$$

lim . dil.*) = 1 : 10^4

Cantități mari de clorură de amoniu sau de cloruri alcaline împiedică precipitarea. Carbonatul de litiu este solubil în acizi, se disolvă în apă saturată cu bioxid de carbon, sub formă de carbonat acid (sau numit și carbonat de hidrogen și litiu).

$$Li_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2(Li^+ + CO_3H^-)$$

2) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — formează la fierbere un precipitat alb cristalin, de fosfat terțiar de litiu. Dacă reacțiile se efectuează în mediu alcalin, precipitarea ionului de litiu este cantitativă.

$$3(Li^+ + Cl^-) + (2\ Na^+ + PO_4H^{2-}) + (Na^+ + OH^-)$$
$$= Li_3\ PO_4 + H_2O + 3(Na^+ + Cl^-)$$

lim. dil. 1 : 2.10^5

3) Periodat complex feric. Intr'o microeprubetă, la o picătură din soluție nu prea diluată care conține LiCl se adaugă o picătură dintr'o soluție saturată de NaCl, apoi două picături reactiv periodat feric. Se face o probă martor identică, fără litiu. Se țin ambele eprubete 15—20 s în apă, la 40 ... 50°C.

Dacă este litiu se formează un precipitat alb, cu compoziția: $FeLiKJO_6$; lim dil. = 1 : 1,5.10^5.

Reactivul se prepară disolvând 2 g periodat de potasiu (KJO_4) în 10 ml KOH 2*n*, se diluează cu apă la 50 ml; se adaugă apoi 3 ml soluție 10% de $FeCl_3$. Se diluează la 100 ml cu soluție KOH 2*n*.

2. SODIU — Na

Numărul de ordine 11; greutatea atomică 22,997; valența 1+.

Reacții pe cale uscată. Flacăra incoloră este intens colorată în galben. Această reacție este extraordinar de sensibilă, încât pot fi puse în evidență, în spectru, chiar 1/10^7 parte dintr'un miligram de sodiu.

Incălzite în tub închis, combinațiile de sodiu nu sunt volatile.

Reacțiile ionului. Combinațiile sodiului fiind aproape toate solubile, acest element are un număr foarte redus de reactivi care se pot întrebuința la identificarea lui.

---

*) lim. dil. = limita de diluție.

1) Pirostibiatul de potasiu $K_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O$ sau formulat complex $K[Sb(OH)_6]$ hexahidroxostibiatul de potasiu, formează în soluţii neutre sau slab alcaline, un precipitat alb, cristalin, a cărui separare este accelerată prin frecarea pereţilor eprubetei cu o baghetă.

$$(Na^+ + Cl^-) + (K^+ + [Sb(OH)_6]^-) = Na[Sb(OH)_6] + (K^+ + Cl^-)$$

lim. rec.*) = 800 γ Na; lim. dil. = $1 : 5 \cdot 10^3$

Pirostibiatul acid de sodiu se descompune, prin acţiunea acizilor, formând acid stibic; un precipitat alb, amorf.

$$Na[Sb(OH)_6] + HCl = H_3SbO_4 + 2H_2O + NaCl$$

Datorită acestei comportări, precipitarea ionului de sodiu cu pirostibiat de potasiu nu se efectuează niciodată în mediu acid.

2) Acetatul de uranil — $UO_2(CH_3 . COO)_2$ — formează, cu ionii de sodiu, în prezenţa acidului acetic, un precipitat galben, cristalin.

$$(Na^+ + CH_3 . COO^-) + (UO^{++} + 2CH_3 . COO^-) = UO_2Na(CH_3 . COO)_3$$

lim. dil. = $1 : 10^5$

Dacă reacţia se execută şi în prezenţa acetatului de zinc, se obţin cristalele galbene ale unei combinaţii de uranil, zinc şi sodiu, care are formula următoare:

$$(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 . 9H_2O$$

lim. rec. = 12,5 γ Na; lim. dil. = $1 : 2 . 10^6$

Prepararea reactivului: 1) soluţiei saturate de acetat de uranil în acid acetic 6*n* i-se adaugă un volum egal de acid acetic 6*n*; 2) soluţie saturată de acetat de uranil şi acetat de zinc în acid acetic normal; se filtrează. Se obţin compuşi analogi înlocuind acetatul de zinc cu acetat de magneziu, de cobalt sau de nichel.

3. POTASIU — K

Numărul de ordine 19; greutatea atomică 39,096; valenţa 1 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de potasiu colorează flacăra incoloră în violet. Culoarea violetă este acoperită de culoarea galbenă a sodiului, chiar când acesta se găseşte în urme. Ea devine vizibilă, privind flacăra printr'o sticlă de cobalt care absoarbe numai radiaţiile galbene ale sodiului.

Încălzite în tub închis, atât sărurile de potasiu, cât şi oxidul şi hidroxidul, nu sunt volatile.

Reacţiile ionului. La ionul de potasiu se întâlnesc caracteristicile analitice ale grupei metalelor alcaline; acest ion reacţionează cu cei mai mulţi dintre reactivii acestei grupe. Aceasta se constată şi din tabela 11 care indică solubilităţile combinaţiilor care servesc la identificarea ionilor din grupa întâi.

1) Acidul hexacloroplatinic — $H_2[PtCl_6]$ — formează cu ionii de potasiu în soluţie neutră sau acidă, un precipitat cristalin, galben, de hexacloroplatinat de potasiu.

$$2(K^+ + Cl^-) + (2H^+ + [PtCl_6]^{2-}) = K_2[PtCl_6] + 2(H^+ + Cl^-)$$

lim. dil. = $1 : 1{,}9 . 10^3$

Acest precipitat este greu solubil în alcool. Descompunerea acestui precipitat

*) lim. rec. = limita de recunoaştere.

Scanned with OKEN Scanner

la calcinare este caracteristică, obținându-se un reziduu format din platină și clorură de potasiu.

$$K_2[PtCl_6] = 2KCl + Pt + 2Cl_2$$

2) Acidul tartric — $C_4O_6H_6$ — formează cu ionii de potasiu în soluție neutră nu prea diluată, un precipitat cristalin, greu, de tartrat acid de potasiu (hidrogenotartrat de potasiu)

$$(K^+ + Cl^-) + \left[\begin{array}{l} COO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right]^- + H^+ \rightleftarrows \begin{array}{l} COOK \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + (H^+ + Cl^-)$$

lim. rec. = 1200 γ K; lim. dil. = $1 : 5.10^3$

Pentru a se favoriza precipitarea, se freacă pereții eprubetei cu o baghetă. Un exces de ioni de hidrogen favorizează disolvarea precipitatului format. Pentru diminuarea acțiunii ionilor de hidrogen, în soluție se adaugă acetat de sodiu, care trece în acid acetic puțin disociat, producând astfel efectul de tamponare.

$$(H^+ + Cl^-) + (CH_3 . COO^- + Na^+) = CH_3 . COOH + (Na^+ + Cl^-)$$

Sensibilitatea reacției este maximă la *p*H = 3,2. Peste acest *p*H, precipitatul se solvă, trecând în tartrat neutru, iar sub acest *p*H se solvă și trece în acid tartric și sarea de potasiu corespunzătoare.

Tartratul acid de potasiu, filtrat și calcinat, lasă ca reziduu carbonat de potasiu, care se poate recunoaște prin efervescența produsă cu acizii.

3) Tritiosulfatobismutitul trisodic. Dacă se adaugă puțină soluție a unei sări de potasiu peste acest reactiv, rezultă un precipitat galben, cristalin, de tritiosulfatobismutitul tripotasic care este greu solubil în alcool.

$$3(K^+ + Cl^-) + 3Na^+ + [Bi(S_2O_3)_3]^{3-} = K_3[Bi(S_2O_3)_3] + 3(Na^+ + Cl^-)$$

Prepararea reactivului se face adăugându-se la o picătură dintr'o soluție proaspătă, $^1/_2$ *n* de azotat de bismut, 2—3 picături dintr'o soluție $^1/_2$ *n* de tiosulfat de sodiu și 5—10 ml alcool.

$$(Bi^+ + 3NO_3^-) + 3(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) = Na[Bi(S_2O_3)_3] + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

4) Hexanitrocobaltiatul trisodic precipită în soluții neutre sau slab acide, hexanitrocobaltiatul de potasiu și sodiu, un precipitat galben, cristalin:

$$2(K^+ + Cl^-) + 3Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2(Na^+ + Cl^-)$$

lim. dil. = $1 : 1{,}5 . 10^5$

Această reacție este una dintre cele mai sensibile pentru identificarea ionului potasiu.

Prepararea reactivului se face prin adăugarea câtorva cristale de azotit de sodiu și circa 1 ml de acid acetic la circa 2 ml dintr'o soluție de azotat de cobalt. Se agită câteva minute, până se termină degajarea de gaz.

Reacția are loc în următoarele etape:

$$Co(NO_3)_2 + 2NaNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2NaNO_3$$
$$2NaNO_2 + 2CH_3 . COOH = 2CH_3 . COONa + 2HNO_2$$
$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$$
$$Co(NO_2)_3 + 3NaNO_2 = Na_3[Co(NO_2)_6]$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă reacţia se face în prezenţa ionilor de argint, sensibilitatea reacţiei creşte de patru ori, formându-se un precipitat, în care sodiul este înlocuit cu argint: $AgK_2[Co(NO_2)_6]$.

Este avantajos ca reacţia să se execute pe o placă de porţelan cu email negru.

5) Acidul hexafluosilicic — $H_2[SiF_6]$ — precipită, cu un exces de ioni de potasiu, hexafluosilicatul de potasiu gelatinos

$$2(K^+ + Cl^-) + 2H^+ + [SiF_6]^{2-} = K_2[SiF_6] + 2(H^+ + Cl^-)$$

Hexafluosilicatul de potasiu este greu solubil în apă, în acizi diluaţi precum şi în alcool de 50%.

6) Acidul percloric — $HClO_4$ — formează un precipitat alb, cristalin, de perclorat de potasiu.

$$(K^+ + Cl^-) + (H^+ + ClO_4^-) = KClO_4 + (H^+ + Cl^-)$$

Acest precipitat este greu solubil în alcool, în apă, în acizi şi în alcalii.

7) Hexanitrocupriatul de plumb şi sodiu formează un complex cu compoziţia: $PbK_2[Cu(NO_2)_6]$. Reacţia se conduce astfel: se evaporă la uscare pe o lamă de microscop, soluţia în care se caută ionul potasiu; după răcire, se adaugă o picătură de reactiv; dacă în soluţie se află potasiu, se formează cuburi negre (sau roşii dacă cristalele sunt subţiri), în soluţia de culoare verde. Lim dil. = $= 1:7{,}7.10^4$.

Prepararea reactivului se face disolvând 1,62 g acetat de plumb, 0,9 g acetat cupric şi 2 g nitrit de sodiu, în 15 ml apă distilată, la care se adaugă 0,2 ml acid acetic glacial.

O reacţie analoagă se poate face înlocuind sarea de cupru cu o sare de cobalt. Se obţin cristale negre, de hexanitrocobaltit de plumb şi potasiu: $PbK_2[Co(NO_2)_6]$; lim. dil. = $1:7{,}5.10^4$.

Aceste reacţii sunt utilizate tot atât de bine la recunoaşterea celorlalţi ioni care intră în compoziţia precipitatelor; ele se pot folosi astfel pentru cupru, plumb sau cobalt.

4. RUBIDIU — Rb

Numărul de ordine 37; greutatea atomică 85,48; valenţa 1 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile volatile de rubidiu colorează flacăra incoloră, în violet roz.

Reacţiile ionului. Ionul rubidiu are reactivi comuni cu ionul potasiu, dar combinaţiile care se obţin sunt, în general, mai greu solubile decât cele de potasiu.

1) Acidul hexacloroplatinic — $H_2[PtCl_6]$ — formează cu ionul de rubidiu o combinaţie greu solubilă, galbenă, cristalină: $Rb_2[PtCl_6]$.

2) Acidul tartric — $C_4O_6H_6$ — formează în soluţii concentrate, un precipitat alb de tartrat acid de rubidiu (hidrogenotartratul de rubidiu): $RbHC_4H_4O_6$.

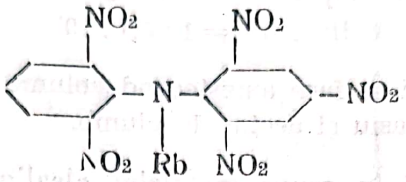
3) Acidul percloric — $HClO_4$ — precipită cu ionul rubidiu, cristale albe de perclorat de rubidiu: $RbClO_4$.

Combinaţia este greu solubilă în alcool.

4) Dipicrilamina (hexanitro-difenilamina) dă cu ionul Rb^+ o combinaţie greu solubilă, roşie.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia se conduce astfel: se evaporă la uscare pe o lamă de microscop, o picătură din soluţia de analizat; se adaugă o picătură dintr'o soluţie de reactiv (1% în apă); se formează un precipitat roşu ca sângele, cu compoziţia:



lim. dil. = $1 : 10^6$

Ionul K^+ dă o reacţie identică; ionul Na^+ nu stinghereşte reacţia.

5. CESIU — Cs

Numărul de ordine 55; greutatea atomică 132,91; valenţa 1+.

Reacţii pe cale uscată. Dacă se introduce în flacăra incoloră a unui bec de gaz, pe un fir de platină, o urmă dintr'o sare de cesiu, flacăra se colorează în violet intens.

Reacţiile ionului. Ionul de cesiu este ionul elementului cu cea mai mare greutate atomică şi număr de ordine din grupă[1]). In reacţiile de precipitare, ionul de cesiu se comportă în mod analog cu cel de potasiu şi rubidiu, având reactivi comuni. Se observă însă o gradaţie în solubilitatea combinaţiilor care se formează. In general, sărurile simple de cesiu sunt cele mai solubile din grupă, pe când cele complexe sunt cele mai greu solubile.

1) Acidul hexacloroplatinic — $H_2[PtCl_6]$ — formează cu ionii de cesiu un precipitat galben deschis, cristalin: $Cs_2[PtCl_6]$.

Precipitatul este greu solubil în apă.

2) Acidul tartric — $C_4O_6H_6$ — formează ca şi în cazul ionilor de potasiu şi rubidiu, o sare albă, cristalină, de tartrat acid de cesiu (hidrogenotartrat de cesiu): $CsHC_4H_4O_6$.

Ionul de cesiu mai precipită combinaţii complexe greu solubile, cu o serie de acizi complecşi.

3) *Tetraiodobismutatul monopotasic* — $K[BiJ_4]$ — formează un complex de tetraiodobismutat de cesiu. Reacţia se execută astfel: pe o hârtie de filtru se pune o picătură din soluţia de analizat şi o picătură de reactiv. Se formează o pată galbenă portocalie de iodobismutat de cesiu

$$2\ K[BiJ_4] + 3(Cs^+ + Cl^-) + (K^+ + J) = Cs_3[Bi_2J_9] + 3(K^+ + Cl^-)$$

Ionii Rb^+, K^+, Na^+ nu stingheresc reacţia; Tl^+ dă o reacţie identică.

Prepararea reactivului se face disolvând Bi_2O_3 în 10 ml soluţie saturată de KJ (5g); apoi se adaugă 25 ml acid acetic glacial, în mici porţiuni succesive.

Deoarece reactivul este colorat, trebue să se facă o probă martor. Reacţia se poate face şi pe lamă de microscop; se formează cristale sub formă de plăci hexagonale portocalii; lim. dil. = $1 : 5.10^5$.

4) Fericianura de potasiu (hexacianoferatul tripotasic) şi acetatul de plumb formează un precipitat portocaliu, cristalin, de acetato-fericianură de cesiu şi plumb:

---

[1]) Exceptând elementul 87 Franciu (greut. atomică circa 223).

Reacţia se face punând, pe o lamă de microscop o picătură din soluţia de analizat şi o picătură de reactiv.

$$(CH_3COO)_2\,PbK\,[Fe(CN)_6] + CsCl = (CH_3COO)_2Pb_2Cs\,[Fe(CN)_6] + KCl$$

lim.. dil. = 1 : 2,5 . 10^5

Prepararea reactivului se face amestecând volume egale din soluţii saturate la rece de ferocianură de potasiu şi acetat de plumb.

Reacţia este specifică în grupa metalelor alcaline, deoarece niciun alt element alcalin nu o dă.

5) Diiodoargintatul de sodiu — $Na[AgJ_2]$ — formează un precipitat cristalin, sub formă de ace subţiri, galbene, de triiododiargintat de cesiu.

Reacţia se face pe lamă de microscop. Soluţia de analizat se evaporă la uscare, (cesiul trebue să fie sub formă de clorură); se adaugă o picătură de reactiv (iodură de argint, disolvată în soluţie saturată de iodură de sodiu) după care se adaugă o picătură de alcool, pentru a micşora solubilitatea.

$$CsCl + 2Na\,[AgJ_2] = Cs\,[Ag_2J_3] + NaCl + NaJ$$

lim. dil. = 1 : 10^6

In prezenţa ionilor Rb^+ , reacţia nu se poate face.

6. AMONIU — NH_4^+

Greutatea radicalului 18,04; valenţa 1 +.

Reacţiile pe cale uscată. Toate sărurile de amoniu, încălzite în stare uscată, se descompun în acid şi amoniac. Dacă acidul este volatil, are loc volatilizarea complectă a substanţei încălzite, iar în tubul închis nu rămâne niciun reziduu. Aşa se comportă halogenurile. De exemplu: descompunerea clorurii de amoniu are loc după schema următoare:

$$NH_4Cl \rightleftarrows HCl + NH_3$$

Reacţia este reversibilă, în funcţie de temperatură, astfel încât pe pereţii reci ai tubului se reformează clorura de amoniu, obţinându-se un depozit cristalin, în partea superioară a tubului de experienţă. Dacă se încălzesc combinaţiile amoniului cu acizi nevolatili, descompunerea se face lăsând un reziduu. De exemplu: descompunerea prin încălzire a *fosfatului monoacid de amoniu* are loc după schema:

$$2\,(NH_4)_2\,HPO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O + 4NH_3$$

Reacţiile ionului. Reactivii întrebuinţaţi la identificarea ionului de amoniu, sunt în bună parte aceiaşi cu cei ai potasiului. Afară de aceştia, ionul de amoniu are o serie de reactivi speciali.

1) Acidul hexacloroplatinic — $H_2[PtCl_6]$ — formează un precipitat galben, cristalin, care este greu solubil în soluţii concentrate de clorură de amoniu şi alcool.

$$2(NH_4^+ + Cl^+) + 2H^+ + [PtCl_6]^{2-} = (NH_4)_2\,[PtCl_6] + 2(H^+ + Cl^-)$$

Dacă se calcinează acest precipitat, se obţine numai o masă neagră, formată din platină metalică, fin divizată:

$$(NH_4)_2\,[PtCl_6] = Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

2) *Acidul tartric* — $C_4H_6O_6$ — formează în prezenţa acetatului de sodiu, un tartrat acid de amoniu precipitat alb, cristalin. Formarea lui este favorizată de frecarea pereţilor eprubetei cu o baghetă.

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + CH_3.COO^-) + \underbrace{\left[\begin{array}{c} COO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right]}_{} + H^+ = \begin{array}{c} COONH_4 \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} +$$

$$+ (Na^+ + Cl^-) + CH_3 \cdot COOH$$

Dacă se încălzeşte tartratul acid de amoniu rămâne numai un reziduu de cărbune, care nu mai dă efervescenţă cu acizii, ca în cazul potasiului (când se forma K_2CO_3).

3) *Bazele puternice* — KOH, $Ca(OH)_2$ etc. — Toate combinaţiile de amoniu, prin încălzire cu baze tari în soluţie, se descompun cu degajare de amoniac.

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = NH_3 + H_2O + (Na^+ + Cl^-)$$

Amoniacul care rezultă din reacţie poate fi recunoscut după miros, prin albăstrirea hârtiei roşii de turnesol (lacmus), prin formarea unui fum alb de clorură de amoniu în prezenţa acidului clorhidric şi prin înnegrirea unei hârtii îmbibate cu azotat mercuros. In ultimul caz reacţia este următoarea:

$$2(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 4NH_3 + H_2O = O\begin{array}{c} Hg \\ \diagup \\ \diagdown \\ Hg \end{array}NH_2.NO_3 + 2Hg + 3(NH_4^+ + NO_3^-)$$

nitratul amido-oxi-dimercuric

Depozitul negru de pe hârtia reactiv este datorit mercurului metalic. Lim. rec. = 0,05 γ NH_3.

Vaporii de amoniac degajaţi, sub acţiunea unor baze asupra sărurilor de amoniu, mai pot fi identificaţi prin următoarele reacţii sensibile:

O picătură dintr'o soluţie de $AgNO_3$ cu $Mn(NO_3)_2$, neutralizată cu NaOH diluat este introdusă cu o baghetă de sticlă în vapori de amoniac; ea se înnegreşte, datorită argintului metalic redus şi a bioxidului de mangan precipitat (reacţie redox).

$$(Mn^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Ag^+ + NO_3^-) + 4(NH_4^+ + OH^-) = \underset{\text{negru-brun}}{MnO_2} + \underset{\text{negru}}{2Ag} +$$
$$+ 2H_2O + 4(NH_4^+ + NO_3^-)$$

lim. rec. = 0,0058 γ NH_3; lim. dil. = 1 : 10^7

Altă reacţie, foarte sensibilă, este aceea între vaporii de amoniac şi o picătură dintr'o soluţie de nitrat de argint la care s'a adăugat puţină aldehidă formică (amestecul neutralizat cu NaOH diluat şi filtrat). In prezenţa ionilor OH^- formaţi prin disolvarea amoniacului, formaldehida reduce ionii de argint, la argint metalic, care fiind în stare fin divizată, are culoarea neagră:

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + H_2CO + 2(NH_4^+ + OH^-) = 2(NH_4^+ + NO_3^-) + \underset{\text{negru}}{2Ag}$$
$$+ HCOOH + H_2O$$

lim. rec. = 0,05 γ NH_3; lim. dil. = 1 : 10^6

4) *Tetraiodomercuriatul dipotasic* — $K_2[HgJ_4]$ — în soluţie de KOH (reactivul Nessler) formează, în prezenţa amoniacului, un precipitat brun, cu

o mare putere colorantă, ceeace permite identificarea urmelor de amoniac în apele de băut.

$$2\ \underbrace{2K^+ + [HgJ_4]^{2-}} + 3(K^+ + OH^-) + NH_3 = O\begin{matrix}\diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup\end{matrix} NH_2 . J + 7(K^+ + J^-) + H_2O$$

lim. rec. = 0,5 γ NH_3; lim. dil. = 1 : 1,2 . 10^7

Prepararea reactivului. La câţiva ml dintr'o soluţie de clorură mercurică se adaugă, picătură cu picătură, o soluţie de iodură de potasiu, până la complecta disolvare a precipitatului roşu, care se formează la început. La soluţia limpede se adaugă câteva picături de hidroxid de potasiu. Se recomandă ca reacţia să se efectueze totdeauna, cu reactiv proaspăt preparat.

$$2(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = HgJ_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$HgJ_2 + 2(K^+ + J^-) = \underbrace{2K^+ + [HgJ_4]^{2-}}$$

5) Clorura de p-nitrodiazobenzen, $NO_2—C_6H_4—N = NCl$, (Reacţia E. Riegler), formează un colorant roşu: $NO_2—C_6H_4—N = NONH_4$, care este sarea de amoniu a *p*-nitrofenil-nitrosaminei. Reacţia se face pe o placă de porţelan; la o picătură din soluţia de analizat se adaugă o picătură din reactiv şi o bucăţică de oxid de calciu (var ars). Se formează o coloraţie roşie. Este necesar să se facă o probă martor. Niciun alt element alcalin nu dă reacţia; numai aminele organice şi oxidanţii (Cl_2, Br_2) stingheresc. Lim. dil. = = 1: 10^6; lim. rec. = 0,05 γ NH_3.

Reactivul se prepară disolvând *p*-nitroanilină, $NO_2 — C_6H_4 — NH_2$, în apă cu HCl, apoi se adaugă la rece, $NaNO_2$.

7. MAGNEZIU — Mg

Numărul de ordine 12; greutatea atomică 24,32; valenţa 2 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de magneziu nu sunt volatile, deaceea nu colorează flacăra incoloră a becului de gaz.

Incălzite în tub închis, sărurile de magneziu lasă ca reziduu oxidul de magneziu sau o sare bazică.

Incălzind pe cărbune o sare de magneziu, în amestec cu carbonat de sodiu solid, se obţine un reziduu de oxid de magneziu, ca o masă strălucitoare sub acţiunea flacării, la care, adăugând azotat de cobalt şi calcinând mai departe, se obţine o masă roz. Magneziul se poate identifica şi astfel: pe o hârtie de filtru înbibată cu o soluţie alcoolică 1% de fenolftaleină se aduc 1—2 pic. din soluţia obţinută prin reluarea cu apă a reziduului dela evaporarea şi calcinarea pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu. Cu apa, MgO format trece în $Mg(OH)_2$, care înroşeşte soluţia alcoolică de fenolftaleină ce îmbibă hârtia de filtru.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxidul de sodiu — NaOH — formează un precipitat voluminos de hidroxid de magneziu. In prezenţa unui exces de hidroxid alcalin, randamentul reacţiei este mărit.

$$(Mg^{2+} + 2\,Cl^-) + 2(Na^+ + OH^-) = Mg(OH)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$S = 5 . 10^{-12}$$

Pentru a se constata solubilitatea diferită a hidroxidului de magneziu în apă şi alcalii, precipitatul de hidroxid de magneziu, filtrat şi bine spălat cu apă, se fierbe o parte în apă şi alta în hidroxid de sodiu. Se filtrează din nou şi în soluţia ambelor probe, se caută ionul de magneziu cu fosfat acid de sodiu. Reacţia este pozitivă în proba fiartă cu apă, ceeace arată că hidroxidul de magneziu este destul de solubil în apă. Soluţia fiartă cu hidroxid de sodiu rămâne limpede, la adăugarea fosfatului, ceeace înseamnă că în soluţie concentraţia în ioni de magneziu este mai mică, deci sub limita de recunoaştere cu Na_2HPO_4.

2) *Hidroxidul de bariu* — $Ba(OH)_2$ — precipită hidroxidul de magneziu alb, amorf.

$$(Mg^{2+} + 2Cl^-) + (Ba^{2+} + 2OH^-) = Mg(OH)_2 + (Ba^{2+} + 2Cl^-)$$

Hidroxidul de magneziu este solubil în acizi şi săruri de amoniu, deaceea precipitarea lui se face în absenţa sărurilor de amoniu.

3) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită numai parţial hidroxidul de magneziu:

$$(Mg^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

deoarece, odată ce reacţia începe, apar în soluţie ioni de amoniu, NH_4^+, care retrogradează mai mult disociaţia hidroxidului de amoniu până când concentraţia ionilor OH^- nu va mai fi suficientă pentru a se forma atât de mult $Mg(OH)_2$ încât să se depună, adică concentraţia OH^- nu va ajunge la valoarea minimă cerută de produsul de solubilitate al hidroxidului de magneziu:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[OH^-]\,[NH_4^+]}{[NH_4OH]}, \text{ de unde: } [OH^-] = K\,\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Deaceea, dacă în soluţia sării de magneziu există deja ionii NH_4^+, de exemplu NH_4Cl, adausul de NH_4OH nu mai cauzează apariţia niciunui precipitat de $Mg(OH)_2$.

4) *Carbonatul de amoniu* — $(NH_4)_2CO_3$ — precipită cu sărurile de magneziu un carbonat bazic cu o compoziţie variabilă în funcţie de alcalinitate, concentraţie şi temperatură. La temperatura obişnuită se obţine adesea combinaţia dată de reacţia de mai jos:

$$4(Mg^{2+} + 2Cl^-) + 4(2NH_4^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = [Mg_4(CO_3)_3]\,(OH)_2 + 8\,(NH_4^+ + Cl^-) + CO_2$$

Carbonatul bazic care se formează este puţin solubil în apă, ceeace determină existenţa următorului echilibru:

$$[Mg_4\,(CO_3)_3]\,(OH)_2 \rightleftarrows [Mg_4\,(CO_3)_3]^{2+} + 2OH^-$$

Aşa că, nici această combinaţie nu se va forma în prezenţa sărurilor de amoniu, care retrogradează disocierea hidroxidului de amoniu. Din această cauză, precipitarea ionului de magneziu cu carbonat de amoniu, în prezenţa sărurilor de amoniu nu are loc, sărurile de amoniu împiedicând precipitarea carbonaţilor bazici.

Scanned with OKEN Scanner

Carbonatul de magneziu este solubil în acizi, producând *efervescență*, datorită degajării produsului gazos, anhidrida carbonică:

$$Mg\,CO_3 + 2\,(H^+ + Cl^-) = 2(Mg^{2+} + 2Cl^-) + H_2O + CO_2$$

Carbonatul de magneziu se disolvă și în apă care conține bioxid de carbon, formându-se carbonat acid de magneziu:

$$Mg\,CO_3 + CO_2 + H_2O = (Mg^{2+} + 2CO_3H^-)$$

5) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — reactiv specific al magneziului, formează, în soluții care conțin amoniac liber și în prezența sărurilor de amoniu, un precipitat alb cristalin de fosfat de amoniu și magneziu.

$$(Mg^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) + NH_3 = NH_4\,Mg\,PO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$S = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$$

lim. rec. = 30 γ Mg; lim dil. = $1 : 2 \cdot 10^5$

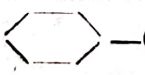
Precipitatul este solubil în acizi, iar din această soluție se poate reprecipita prin adăugare de hidroxid de amoniu.

6) Hipoiodiții alcalini — KJO, NaJO — Hidroxidul de magneziu, precipitat proaspăt, adsoarbe din soluție diferite substanțe anorganice sau organice; dacă acestea sunt colorate precipitatul va fi colorat, deobicei, cu altă culoare decât substanța adsorbită care se află în soluție. Aceste precipitate colorate prin adsorbție se numesc *lacuri* și se vor mai întâlni la hidroxidul de aluminiu. Ele joacă un rol important în tehnică, în industria vopsitoriei, pentru fixarea coloranților pe fibrele textile.

Astfel, dacă o soluție de iod în apă cu iodură de potasiu este decolorată cu cantitatea strict necesară de KOH sau NaOH, în soluție vor exista ioni de iod și hipoiodit:

$$J_2 + 2KOH \rightleftarrows (K^+ + J^-) + (K^+ + JO^-) + H_2O$$

Adăugând acum o picătură dintr'o soluție care conține ioni de magneziu, aceștia vor precipita cu ionii oxidrili din soluția de hipoiodit, iar iodul astfel pus în libertate va fi adsorbit imediat de $Mg(OH)_2$ care se formează, colorându-l în brun; lim. rec. = 0,3 γMg; lim. dil. = $1 : 1{,}65.10^5$.

7) Formarea de lacuri colorate cu substanțele organice. Printre substanțele organice întrebuințate, se amintesc coloranții azoici *p*-nitrobenzen-azo-resorcina: $NO_2—C_6H_4—N=N-$  $—OH$, numit și Magnezon I, apoi *p*-nitrobenzen -azo-α -naftolul $NO_2—C_6H_4—N=N-$, numit și Magnezon II, care, în soluție alcalină, sunt — ambii — colorați roșu până la roșu-violet, iar adsorbiți de $Mg(OH)_2$, îl colorează intens albastru, soluția limpede decolorându-se; lim. rec. = 0,5 γ Mg pentru (Magnezon I) și 0,19 γ Mg pentru (Magnezon II); lim dil. = $1 : 10^5$ și respectiv $1 : 2{,}6.10^5$.

Reacții analoage mai dau chinalizarina (precipitat colorat albastru) și galbenul titan (precipitat roșu ca focul).

Ionii Ca^{2+}, Ba^{2+} și Sr^{2+} nu dau aceste reacții.

CAPITOLUL XI

GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU

Această grupă analitică cuprinde următoarele elemente alcalino-pământoase: calciu, stronţiu, bariu şi radiu, care se găsesc în coloana a doua a sistemului periodic. In combinaţiile lor sunt constant bivalente. Azotaţii, acetaţii şi clorurile sunt solubile în apă; restul combinaţiilor sunt greu solubile. Aceasta duce la existenţa unui număr destul de mare de reactivi. O dovadă că proprietăţile analitice ale acestor elemente sunt foarte apropiate o constitue faptul că reactivii întrebuinţaţi sunt aceeaşi. Combinaţiile care rezultă diferă însă, prin solubilitate, ceeace permite o separare între ele.

Reactivul grupei este carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ —.

Este importantă solubilitatea în alcool absolut sau diluat, a azotaţilor şi clorurilor elementelor alcalino-pământoase, ceeace duce la o serie de metode care permit separarea lor cantitativă.

Astfel, dintre azotaţi, numai azotatul de calciu este solubil în alcool absolut, cei de stronţiu şi bariu sunt greu solubili. Dintre cloruri, numai clorurile de calciu şi stronţiu sunt solubile în alcool (cea de stronţiu mai puţin decât cea de calciu). Ca regulă generală s'a constatat că sărurile higroscopice sau delicvescente sunt solubile în alcool, exemplu $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$.

Tabela 12

Solubilitatea combinaţiilor alcalino-pământoase cu întrebuinţări analitice
1 g de substanţă se disolvă în grame de apă la 15°C

	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Sr^{+2}	Ba^{+2}
OH^-	155760	677	130	20
CO_3^{-2}	900	144900	169490	55620
PO_4^{-3}	15150	4.700.000	—	—
SO_4^{-2}	2,9	941	10288	428260
CrO_3^-	1,4	42	833	303950
$C_2O_3^{-2}$	990	186012	24752	11094

1. CALCIU — Ca

Numărul de ordine 20; greutatea atomică 40,08; valenţa 2 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile volatile de calciu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz, în roşu cărămiziu.

Incălzite în tub închis, sărurile de calciu lasă un reziduu fix.

Sărurile de calciu, în amestec cu carbonat de sodiu şi încălzite pe cărbune, se descompun lăsând oxidul de calciu infuzibil şi strălucitor la incandescenţă.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxidul de sodiu — NaOH — precipită hidroxidul de calciu alb, solubil în acizi.

$$(Ca^{2+} + Cl^-) + 2(Na^+ + OH^-) = Ca(OH)_2 + 2(Na^+ + 2Cl^-)$$

$$S = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$$

Precipitarea are loc cu hidroxid de sodiu, deoarece acesta este o bază tare, furnizând mulţi ioni de oxidril, prin opoziţie cu hidroxidul de amoniu, bază care

disociază puţini ioni de oxidril; în cazul hidroxidului de amoniu nu se atinge valoarea cerută de produsul de solubilitate, ionii OH^-, fiind insuficienţi deci, acesta nu poate fi folosit pentru precipitarea cantitativă a hidroxidului de calciu. Acelaşi hidroxid se obţine prin agitarea oxidului de calciu cu apă. Dacă se filtrează precipitatul obţinut, soluţia este încă foarte puternic alcalină; ea mai dă reacţia ionului de calciu (cu oxalat), ceeace arată că hidroxidul de calciu este destul de solubil în apă.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH —. In absenţa acidului carbonic, ionii de calciu nu sunt precipitaţi; lăsând în aer amestecul de hidroxid de amoniu şi o sare de calciu, după câtva timp, se produce o tulbureală de carbonat de calciu.

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + CO_2 + H_2O + 2NH_3 = CaCO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

3) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — determină, în soluţia unei sări de calciu, formarea unui precipitat voluminos amorf care, prin şedere, şi mai ales prin încălzire, se transformă în forma cristalină:

$$(Ca^{2+} + 2\,Cl^-) + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = Ca\,CO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-).$$

lim. rec. = 100 γ Ca; lim. dil. = $1 : 6 . 10^4$

$$S = 4{,}8 . 10^{-9}$$

Precipitarea este completă în prezenţa amoniacului, în soluţie fiind însă puţine săruri de amoniu şi evitându-se o fierbere îndelungată. Carbonatul de calciu este uşor solubil, chiar în acizi slabi şi diluaţi; astfel el se disolvă în acid acetic şi în apă care conţine bioxid de carbon, formând, în ultimul caz, carbonat acid de calciu, solubil.

$$CaCO_3 + 2(H^+ + CH_3 \cdot COO^-) = (Ca^{2+} + 2CH_3 . COO^-) + CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = (Ca^{2+} + 2CO_3H^-)$$

4) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — adăugat soluţiilor neutre de săruri de calciu formează un precipitat sub formă de fulgi de fosfat acid secundar de calciu:

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + (Na^+ + PO_4H^{2-}) = CaHPO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Efectuând reacţia în prezenţa amoniacului, precipită fosfatul terţiar de calciu.

$$3(Ca^{2+} + 2Cl^-) + 2(2Na^+ + PO_4H^{2-}) + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4(Na^+ + Cl^-) + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$S = 2{,}0 . 10^{-29}$$

Fosfaţii de calciu sunt uşor solubili în acizi minerali şi în acid acetic.

5) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — precipită, numai în soluţii mai concentrate de săruri de calciu, un precipitat alb, cristalin, solubil în apă, solubil în soluţii concentrate de sulfat de amoniu, însă insolubil în alcool.

$$(Ca^{2+} + 2Cl) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = CaSO_4 + 2(H^+ + Cl^-)$$

$$S = 6{,}1 . 10^{-5}$$

Scanned with OKEN Scanner

6) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — formează un cromat de calciu numai în soluţii saturate în sare de calciu.

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + CrO_4^{2+}) = Ca\,CrO_4 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$S = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$$

7) Oxalatul de amoniu — $(NH_4)_2C_2O_4$ — este un reactiv mai sensibil pentru identificarea ionului calciu; el precipită oxalatul de calciu alb, cristalin.

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + \underbrace{\left[\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right]^{2-} + 2NH_4^+} = Ca\,C_2O_4 + 2(NH_4^+ + 2\,Cl^-)$$

Oxalatul de calciu este greu solubil în apă şi acid acetic; se disolvă însă uşor în acizi minerali

$$CaC_2O_4 + 2(H^+ + Cl^-) = \underbrace{\left[\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right]^{2-} + 2H^+} + (Ca^{2+} + 2Cl^-)$$

$S = 1{,}78.10^{-9}$; lim. rec. = 30 γ Ca; lim. dil. = $1 : 2 \cdot 10^5$

8) Ferocianura de potasiu sau hexaciano-feritul-tetrapotasic — $K_4[Fe(CN)_6]$ — formează, în prezenţa clorurii de amoniu, la rece, un precipitat alb de ferocianură de calciu şi amoniu.

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} + 2(NH_4^+ + Cl^-) = Ca(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6] + 4(K^+ + Cl^-)$$

Precipitatul, insolubil în prezenţa unui exces de reactiv, este uşor solubil în acizi minerali; lim. rec. = 25 γ Ca; lim. dil. = $1 : 2 \cdot 10^4$.

2. STRONŢIU — Sr

Numărul de ordine 38; greutatea atomică 87,63; valenţa 2 +.

Reacţiile pe cale uscată. Combinaţiile volatile de stronţiu colorează flacăra incoloră de gaz în roşu carmin.

La proba în tub închis şi la proba pe cărbune, sărurile de stronţiu se comportă ca şi cele de calciu.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — precipită cu sărurile de stronţiu, ca în cazul celor de calciu, în prezenţa bioxidului de carbon, carbonatul de stronţiu.

$$(Sr^{2+} + 2Cl^-) + CO_2 + H_2O + 2NH_3 = SrCO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

2) *Carbonatul de amoniu* — $(NH_4)_2CO_3$ — se comportă faţă de sărurile de stronţiu, ca şi în cazul sărurilor de calciu.

$$(Sr^{2+} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = SrCO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$S = 1{,}6.10^{-9}$; lim. rec. = 80 γ Sr; lim. dil. = $1{:}5.10^4$

3) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — precipită, cu soluţiile sărurilor de stronţiu, sulfatul de stronţiu alb, cristalin.

$$(Sr^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = SrSO_4 + 2(H^+ + Cl^-)$$

$$S = 2{,}8.10^{-7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum se vede şi din tabloul solubilităţilor, sulfatul de stronţiu este mult mai greu solubil decât cel de calciu. Este insolubil în sulfat de amoniu, dar este solubil în acid clorhidric concentrat la cald. Cu carbonat de amoniu sau carbonat de sodiu, la fierbere, se transformă în carbonat de stronţiu.

$$SrSO_4 + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = SrCO_3 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

4) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — formează, ca şi în cazul sărurilor de calciu, cromatul de stronţiu, numai în soluţii mai concentrate în sare de stronţiu.

$$(Sr^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + CrO_4^{2+}) = SrCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$S = 3{,}5.10^{-5}$$

5) Oxalatul de amoniu — $(NH_4)_2C_2O_4$ — formează, cu soluţiile sărurilor de stronţiu, un precipitat alb de oxalat de stronţiu, parţial solubil în acid acetic.

$$S = 5{,}6\ 10^{-3};\ \text{lim. rec.} = 50\,\gamma Sr;\ \text{lim. dil.} = 1:10^5$$

6) Azotatul de cupru şi azotitul de potasiu formează un complex albastru-verzui închis. Reacţia se execută astfel: se evaporă, la uscare, pe o lamă de microscop, o picătură din soluţia de analizat; se adaugă o picătură dintr'o soluţie de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 2% şi se evaporă iarăşi la uscare; se pun 2 picături de acid acetic diluat (0,1 n), se obţine o soluţie limpede; se adaugă 2—3 cristale de KNO_2. După câteva minute, se formează cuburi albastre-verzui închis, de compoziţia $SrK_2[Cu(NO_2)_6]$, hexanitrocupriatul de stronţiu şi potasiu; reacţia are loc mai repede, la cald. Ionii Ca^{2+} şi Ba^{2+} dau şi ei cristale verzi dar nu cubice; lim. dil. = $1 : 10^4$.

3. BARIU — Ba

Numărul de ordine 56; greutatea atomică 137,36; valenţa 2+ .

Reacţiile pe cale uscată. Sărurile volatile de bariu colorează flacăra incoloră a becului de gaz în galben-verzui caracteristic.

Incălzite în tub închis, sărurile de bariu lasă un reziduu fix.

In amestec cu carbonat de sodiu şi încălzite pe cărbune, sărurile de bariu dau o masă, care nu este strălucitoare, neformându-se ca în cazul sărurilor de calciu sau stronţiu, oxidul corespunzător.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — se comportă faţă de sărurile de bariu, ca în cazul sărurilor de calciu şi stronţiu.

2) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — formează, ca şi în cazul sărurilor de calciu şi stronţiu, un precipitat alb, cristalin de carbonat de bariu.

$$(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + CO_3^{2+}) = BaCO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$S = 8{,}0.10^{-} \text{ ; lim. rec.} = 300\,\gamma Ba;\ \text{lim. dil.} = 1{:}2.10^4$$

Carbonatul de bariu este uşor solubil în acizi minerali diluaţi şi în acid acetic. El este cel mai stabil carbonat dintre carbonaţii elementelor alcalino-pământoase; se descompune abia la 1360°C.

3) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — se comportă faţă de sărurile de bariu, ca faţă de sărurile de calciu.

Scanned with OKEN Scanner

4) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat formează, chiar şi în soluţii foarte diluate de săruri de bariu, un precipitat alb, cristalin de sulfat de bariu:

$$(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = BaSO_4 + 2(H^+ + Cl^-)$$

$$S = 1{,}08.10^{-10}$$

Dacă precipitarea se face în prezenţa unei picături dintr'o soluţie 5% de $KMnO_4$, precipitatul de $BaSO_4$ este colorat în violet. Se observă mai bine, dacă se decolorează excesul de $KMnO_4$ cu o picătură dintr'o soluţie de acid sulfuros.

Sulfatul de bariu este greu solubil în apă şi acizi concentraţi. Fiert cu acid sulfuric concentrat, se disolvă, formând sulfatul acid de bariu:

$$BaSO_4 + (2H^+ + SO_4^{2-}) = (Ba^{2+} + 2SO_4H^-)$$

Disolvarea sulfatului de bariu se face topindu-l cu carbonat de sodiu, într'un creuzet de platină şi transformându-l, astfel, în carbonat de bariu.

5) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — formează cu sărurile de bariu un precipitat galben de cromat de bariu.

$$(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = 2BaCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-).$$

$$S = 1{,}6.10^{-10};\ \text{lim. dil.} = 1 : 6.10^5$$

Cromatul de bariu este insolubil în acid acetic; este însă solubil în acizi minerali. Reacţia se poate efectua şi cu bicromat de potasiu, dar numai în prezenţa unui acetat alcalin, pentru a neutraliza ionii de hidrogen rezultaţi, care, altfel, ar favoriza disolvarea cromatului de bariu format.

$$(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + Cr_2O_7^{2-}) + H_2O \rightleftarrows BaCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-) + (H^+ + HCrO_4^-)$$

$$2(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + Cr_2O_7^{2-}) + 2(CH_3COO^- + Na^+) + H_2O =$$

$$= 2BaCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-) + 2(Na^+ + Cl^-) + 2CH_3.COOH$$

6) Oxalatul de amoniu — $C_2O_4(NH_4)_2$ — formează cu sărurile de bariu un precipitat alb de oxalat de bariu.

$$(Ba^{2+} + 2Cl^-) + \underbrace{\begin{bmatrix} COO \\ | \\ COO \end{bmatrix}^{2-} + 2NH_4^+} = BaC_4O_4 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

Acesta este complect solubil în ac. acetic la cald. $S = 1{,}62.10^{-7}$; lim. rec. = = 2 000 γ Ba; lim. dil. = $1 : 3.10^3$.

7) Precipitarea indusă a sulfatului de plumb. Un exemplu frumos de precipitare indusă pentru bariu se găseşte în această reacţie microchimică. Se disolvă sulfatul de plumb (obţinut prin precipitarea unei soluţii de acetat de plumb cu acid sulfuric) în acetat de amoniu. Se formează o sare bazică de plumb $CH_3.COO—Pb—O—Pb—OOC.CH_3$, solubilă. In această soluţie sunt şi ioni liberi SO_4^{2-}. Adăugând, la o picătură din această soluţie limpede, o picătură dintr'o soluţie care conţine o sare de bariu, va precipita imediat $BaSO_4$, care va induce precipitarea unei cantităţi de $PbSO_4$; lim. rec. = 0,4 γ Ba; lim. dil. = $1 : 1{,}25.10^5$.

Trebue să se dea atenţie faptului că şi $CaSO_4$ sau $SrSO_4$ se comportă în mod analog. De menţionat este că soluţiile de bariu, diluate, care nu mai precipită cu H_2SO_4, dau cu soluţia acetică de sulfat de plumb, un precipitat vizibil.

Scanned with OKEN Scanner

8) Rodizonatul de sodiu, $\begin{matrix} CO-CO-CONa \\ | \quad\quad\quad || \\ CO-CO-CONa \end{matrix}$. O picătură dintr'o soluție în apă a reactivului, pusă pe o hârtie de filtru, pe care s'a picurat, în prealabil, o soluție neutră sau slab acidă de sare de bariu, formează o pată brună sau roșu-brună, de rodizonat de bariu; lim. rec. = 0,25 γ Ba; lim. dil. = $1 : 2.10^5$.

Sărurile de calciu nu dau reacția; cele de stronțiu produc un precipitat brun, analog. Adăugând însă o picătură de acid clorhidric diluat, rodizonatul de stronțiu se disolvă, pe când cel de bariu își schimbă culoarea în roșu strălucitor.

4. RADIU — Ra

Numărul de ordine 88; greutatea atomică 226,05; valența 2 +.

Reacții pe cale uscată. Sărurile de radiu colorează flacăra unui bec de gaz în roșu intens.

Reacțiile ionului. Combinațiile radiului sunt foarte asemănătoare celor ale bariului. Astfel, halogenurile, azotatul și acetatul sunt ușor solubile în apă. In general, solubilitatea sărurilor este puțin mai mică decât a celor corespunzătoare de bariu. Carbonatul este aproape tot atât de greu solubil ca și carbonatul de bariu, sulfatul este mai greu solubil decât cel de bariu. Fosfatul terțiar și oxalatul de radiu sunt cam de aceeași solubilitate ca și cel de bariu.

Pentru a se precipita ionii de radiu într'o soluție, se adaugă acid sulfuric și se separă sub forma combinației celei mai greu solubile, care este sulfatul de radiu.

$$(Ra^{2+} + 2Br^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = RaSO_4 + 2(H^+ + Br^-)$$

Deoarece radiul se găsește, deobicei, în cantități extrem de mici, se adaugă soluției puțină sare de bariu, astfel încât urmele de radiu precipită odată cu sulfatul de bariu, iar pentru punerea în evidență a acestor urme, se recurge la metode fizico-chimice.

CAPITOLUL XII

GRUPA SULFURII DE AMONIU

In această grupă se găsesc elemente din aproape toate grupele sistemului periodic. Aceasta dovedește că la baza clasificării analitice stau criterii deosebite de cele ale sistemului periodic; elementele sunt clasificate după comportările identice față de aceiași reactivi. Deși elementele din grupa sulfurii de amoniu fac parte din grupe diferite ale sistemului periodic, se va observa că ionii acestor elemente au mulți reactivi identici, ceeace justifică clasificarea în aceeași grupă analitică.

Astfel, ionul de sulf, în mediu alcalin, precipită ionii elementelor din această grupă ca sulfuri sau ca produși de hidroliză, ambele fiind combinații greu solubile, care permit separarea grupei întregi de restul elementelor.

In ce privește valența, la aceste elemente nu se mai întâlnește, ca în grupele anterioare, aceeași valență electropozitivă, ci se găsesc valențe diferite, dela element la element, și în unele cazuri chiar valențe diferite pentru același element. Mai mult încă, unele dintre aceste elemente formează și radicali acizi electronegativi, care au deasemenea valență variabilă.

Se atrage atenția asupra uranului, care funcționează în reacții sub forma unui radical bivalent UO_2^{2+} numit uranil; acesta se comportă în soluție ca un cation bivalent.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele cuprinse în această grupă analitică, privite din punct de vedere al locului pe care îl ocupă în sistemul periodic, sunt cele din tabela 13.

Tabela 13

Elementele din grupa sulfurii de amoniu

Grupele sistemului periodic	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elemente	Be Zn	Al Ga Sc Y pământuri rare	Ti Zr Hf Th	Nb Ta	Cr U	Mn	Fe, Co, Ni

1. BERILIU — Be

Numărul de ordine 4; greutatea atomică 9,013; valența 2+.

Reacții pe cale uscată. Sărurile de beriliu, încălzite în tub închis, lasă un reziduu alb. Calcinate pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, ele lasă deasemenea un reziduu fix, care este oxidul de beriliu.

Reacțiile ionului. Unele săruri de beriliu sunt asemănătoare cu cele de magneziu. Astfel sulfatul, clorura și azotatul de beriliu, sunt solubile în apă ca și combinațiile corespunzătoare ale magneziului. Ionul de beriliu are însă o proprietate nouă, — hidroliza. Soluțiile sărurilor solubile de beriliu reacționează acid în urma hidrolizei parțiale, spre deosebire de sărurile de magneziu care nu dau această reacție, decât în măsură cu totul redusă.

$$(Be^{2+} + 2Cl^-) + 2\ H_2O \rightleftarrows (2\ H^+ + 2Cl^-) + Be(OH)_2$$

$Be(OH)_2$ se formează la $pH = 6$ și se redisolvă către $pH = 10$, formând anioni de forma BeO_2^{2-} sau $Be_2O_3^{2-}$.

Carbonatul bazic și fosfatul de beriliu sunt asemănătoare sărurilor corespunzătoare de magneziu. Tendința sărurilor de beriliu de a hidroliza este proprietatea comună elementelor trivalente din grupa sulfurii de amoniu, încât cu această proprietate beriliul își justifică clasificarea în această grupă analitică, alături de ionii trivalenți: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}.

1) Hidroxidul de sodiu — NaOH — adăugat picătură cu picătură, unei soluții de sare de beriliu, formează un precipitat care se disolvă la adăugarea unui exces de reactiv.

$$(Be^{2+} + 2Cl^-) + 2(Na^+ + OH^-) = Be(OH)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$Be(OH)_2 + 2(Na^+ + OH^-) = (2\ Na^+ + BeO_2^{2-}) + 2H_2O$$

$$\text{sau: } Be(OH)_2 + 2(Na^+ + OH^-) = 2Na^+ + [Be(OH)_4]^{2-}$$

Diluând soluția de berilat de sodiu și fierbând-o, ea hidrolizează total și se precipită hidroxidul $Be(OH)_2$. Hidroxidul de beriliu se disolvă în acizi, cu formare de săruri solubile.

$$Be(OH)_2 + 2\ (H^+ + Cl^-) = (Be^{2+} + 2Cl^-) + 2H_2O$$

Hidroxidul de beriliu se disolvă atât în acizi cât şi în baze; se comportă deci amfoter.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — precipită, la fel, hidroxidul $Be(OH)_2$ alb, gelatinos, care ca şi în cazul hidroxidului de magneziu, nu se disolvă în exces de hidroxid de amoniu.

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — precipită ionii de beriliu, sub forma unui precipitat de compoziţie variabilă, care este un amestec de hidroxid de beriliu şi carbonat bazic de beriliu.

Precipitatul se disolvă în exces de carbonat de sodiu, formând berilat de sodiu. Dacă se încălzeşte soluţia, se separă precipitatul alb de hidroxid de beriliu.

4) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — formează cu ionii de beriliu un precipitat alb de carbonat bazic, solubil în exces de carbonat de amoniu, la rece; la cald datorită hidrolizei se precipită carbonatul bazic.

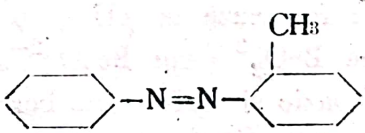
5) Sulfatul de potasiu — K_2SO_4 — formează şi cu sărurile de beriliu o combinaţie greu solubilă, bine cristalizată; în prezenţa ionului de potasiu se formează un sulfat dublu de beriliu şi potasiu, solubil în exces de sulfat de potasiu.

$$(Be^{2+} + 2Cl^-) + 2(2K^+ + SO_4^{2+}) = BeK_2(SO_4)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

6) Fosfatul monoacid de amoniu — $(NH_4)_2HPO_4$ —. Ionul fosforic dă un precipitat gelatinos cu compoziţie variabilă. Se obţine o combinaţie unitară dacă reacţia se execută în condiţiile următoare: la amestecul de sare de beriliu şi reactiv, se adaugă câteva picături de acid clorhidric, până la disolvarea precipitatului iniţial, apoi se neutralizează, exact cu amoniac (soluţia de turnesol trece în albastru); la fierbere se obţine un precipitat cristalin de NH_4BePO_4.

7) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — datorită tendinţei de hidroliză a sărurilor de beriliu, precipită hidroxidul de beriliu în loc să precipite o sulfură

$$(Be^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + S^{2-}) + 2H_2O = Be(OH)_2 + H_2S + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

8) p-nitrobenzenazoocinol NO_2—  —OH, formează o coloraţie cu hidroxidul de beriliu. Reacţia se execută astfel: pe hârtia de filtru, se pune o picătură din soluţia une sări de beriliu, la care se adaugă o picătură dintr'o soluţie a reactivului în NaOH *n*, apoi încă o picătură de NaOH *n*. Se formează o pată roşie portocalie, datorită hidroxidului de beriliu care a adsorbit colorantul, formând un lac; lim. rec. = 0,2 γ Ba; lim. dil. = $1:2.10^5$. O reacţie analoagă se poate face cu chinalizarina, obţinându-se un lac albastru; lim. rec. = 0,14 γ Be.

2. ZINC — Zn

Număr de ordine 30; greutatea atomică 65,38; valenţa 2+.

Reacţii pe cale uscată. Încălzind sărurile de zinc în tub închis, rămâne un reziduu alb.

Calcinând amestecul de carbonat de sodiu cu o sare de zinc, se obţine datorită volatilităţii zincului, un depozit de oxid de zinc, care este galben la cald şi alb la rece. Dacă se adaugă oxidului de zinc o picătură, două, dintr'o soluţie diluată de azotat de cobalt, se obţine o masă infuzibilă verde ($CoZnO_2$).

Reacţiile ionului. Ionul zinc (Zn^{2+}) are proprietăţile tipice ale ionilor bivalenţi din subgrupa a II-a a sistemului periodic, aşa încât are aceiaşi reactivi.

Scanned with OKEN Scanner

tivi. Hidroxidul de zinc are caracter amfoter ca şi hidroxidul de beriliu. Proprietatea lui specifică este proprietatea de a forma ioni complecşi.

1) Hidroxizi alcalini — KOH şi NaOH — precipită hidroxidul de zinc alb, gelatinos, numai în absenţa unui exces de reactiv.

$$(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(Na^+ + OH^-) = Zn(OH)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$S = 4{,}5.10^{-17}$$

Hidroxidul de zinc precipită către pH — 6,8 şi se redisolvă către $pH = 13$, formând $[Zn(OH)_3]^-$ sau $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $K_a = 7{,}1.10^{-10}$ şi $K_b = 1{,}5.10^{-9}$

La solubilizarea în exces de reactiv, se formează zincat

$$Zn(OH)_2 + 2(Na^+ + OH^-) = (2Na^+ + ZnO_2^{2-}) + 2H_2O$$

sau formulat complex:

$$Zn(OH)_2 + 2(Na^+ + OH^-) = \underbrace{2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}}$$

In soluţie s'a dovedit prezenţa acestei combinaţii complexe: tetrahidroxozincatul disodic.

Hidroxidul de zinc se comportă, în această reacţie, ca un acid slab; el se comportă şi ca o bază în care caz formează săruri:

$$Zn(OH)_2 + 2(H^+ + Cl^-) = (Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2H_2O$$

Hidroxidul de zinc are deci proprietăţi amfotere.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — precipită, în absenţa sărurilor de amoniu, ionii de zinc, sub formă de hidroxid de zinc, precipitat alb, gelatinos.

$$(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = Zn(OH)_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

Precipitatul este solubil în săruri de amoniu şi nu se formează în prezenţa lor, datorită micşorării alcalinităţii, prin retrogradarea disociaţiei hidroxidului de amoniu. Această proprietate este analoagă magneziului şi poate fi regăsită şi la restul de elemente bivalente din această grupă.

Afară de reactivii menţionaţi mai sus, hidroxidul de zinc se mai disolvă şi în exces de hidroxid de amoniu, respectiv amoniac, formând un ion complex.

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = \underbrace{[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-}$$

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — precipită, cu sărurile de zinc, carbonatul bazic, alb, a cărui compoziţie este variabilă.

$$4(Zn^{2+} + SO_4^{2-}) + 4(2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = Zn_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2 + 4(2Na^+ + SO_4^{2-})$$

Reacţia de mai sus corespunde formării unuia dintre carbonaţii bazici care iau naştere.

4) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — precipită deasemenea un carbonat bazic, dar care se disolvă în exces de reactiv, cu formare de combinaţii complexe solubile.

5) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită ionii de zinc din sărurile obişnuit solubile, cât şi din hexammine, sub formă de sulfură de zinc, precipitat alb, gelatinos, care se filtrează greu.

$$(Zn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = ZnS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali.

Scanned with OKEN Scanner

$$ZnS + 2(H^+ + Cl^-) \rightleftarrows (Zn^{2+} + 2Cl^-) + H_2S$$

$$S = 7{,}4.10^{-27}\ ;\ \text{lim. rec.} = 1\,000\,\gamma\,Zu;\ \text{lim. dil.} = 1{,}6.10^3$$

Disolvarea în acid clorhidric este o reacţie reversibilă, ca indică posibilitatea formării sulfurii de zinc, cu hidrogen sulfurat, în absenţa acizilor minerali. ZnS precipită într'o soluţie tampon, la $pH = 2{,}5$. In adevăr, trecând hidrogen sulfurat într'o soluţie neutră, sau în prezenţa acetatului de sodiu, pentru a fixa ionii de hidrogen ai acidului clorhidric în molecula acidului acetic, se obţine sulfura de zinc, insolubilă în acidul acetic rezultat.

$$(Zn^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + S^{2-}) + 2(CH_3—COO^- + Na^+) = ZnS + CH_3 — COOH + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Sulfura de zinc *albă* este caracteristică şi specifică ionului zinc.

6) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — precipită în soluţii neutre, un fosfat terţiar de zinc, alb, cristalin.

$$3(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 4(2Na^+ + PO_4H^{2-}) = Zn_3(PO_4)_2 + 6(Na^+ + Cl^-) + 2(Na^+ + PO_4H_2^-)$$

$$S = 9{,}1 \cdot 10^{-33}$$

Precipitatul este solubil în acizi diluaţi şi în amoniac. In prezenţa sărurilor de amoniu şi în mediu slab amoniacal, se formează un fosfat de amoniu şi de zinc.

$$(Zn^{2+} + 2\,Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) + (NH_4^+ + Cl^-) \rightleftarrows ZnNH_4PO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + (H^+ + Cl^-)$$

Hidroxidul de amoniu neutralizează acidul care rezultă.

7) Cianura de potasiu — KCN — formează cu ionii de zinc un precipitat alb de cianură de zinc, care se disolvă în exces de reactiv, cu formarea unei cianuri complexe.

$$(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + CN^-) = Zn(CN)_2 + 2(K^+ + 2Cl^-)$$

$$Zn(CN)_2 + 2(K^+ + CN^-) = \underbrace{2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}}$$

Tetracianozincatul dipotasic se descompune cu acizi şi cu sulfură de amoniu.

$$\underbrace{2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}} + 2(H^+ + Cl^-) = Zn(CN)_2 + 2(H^+ + CN^-) + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$Zn(CN)_2 + 2(H^+ + Cl^-) = (Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(H^+ + CN^-)$$

$$\underbrace{2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}} + (2NH_4^+ + S^{2-}) = ZnS + 2(K^+ + CN^-) + 2(NH_4^+ + CN^-)$$

8) Ferocianura de potasiu (hexacianoferitul tetrapotasic) — $K_4[Fe(CN)_6]$ — formează, cu soluţiile sărurilor de zinc, un precipitat alb de ferocianură de zinc şi potasiu.

$$3(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2\ \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 6(K^+ + Cl^-)$$

Aceasta este o reacţie foarte sensibilă pentru ionii de zinc.

La formarea acestei combinaţii iau parte, cum se constată din reacţia de mai sus, şi ionii alcalini. Raportul între zinc şi potasiu din combinaţie, variază

după concentrația în ionii de potasiu. In mod analog se comportă și rubidiul și cesiul.

9) Tetratiocianatomercuriatul de amoniu — $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ — și *sulfatul de cupru*, dau o reacție foarte sensibilă și specifică pentru ionul de zinc și pentru cupru. Reacția se conduce astfel. La o picătură care conține o sare de zinc, acidulată ușor cu H_2SO_4, se adaugă o picătură dintr'o soluție foarte diluată (0,1%) de sulfat de cupru și apoi o picătură din reactiv (2,7 g $HgCl_2$ și 3 g NH_4CNS în 100 ml apă). După câteva minute se produce un precipitat violet închis, cristalin, cu compoziția: $Cu[Hg(CNS)_4]$: $Zn[Hg(CNS)_4]$. Lim dil.=1: 10^4.

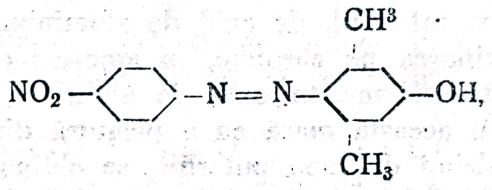
Sărurile de zinc dau cu reactivul mercuric, fără cupru, un precipitat cristalin alb, iar sărurile de cupru, fără zinc, un precipitat cristalin, verde măsliniu.

In locul sării de cupru se poate folosi o sare de cobalt; în acest caz se obține un precipitat albastru:

$$Co\,[Hg(CNS)_4] \cdot Zn\,[Hg(CNS)_4]$$

lim. rec. = 0,2 γ Zn; lim. dil. = $1 : 2{,}5.10^5$

10) p-nitrobenzen-orcinal,

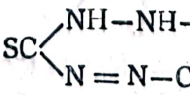


dă un lac colorat.

Pe o hârtie de filtru, se pune o picătură din sarea de zinc, slab acidă; se adaugă o picătură dintr'o soluție alcoolică a reactivului, apoi o picătură de NaOH,2n. Se formează o pată roșie portocalie, probabil un lac, colorantul fiind adsorbit de hidroxidul de zinc.

11) Fericianura de potasiu (hexacianoferatul tripotasic) — $K_3[Fe(CN_6]$ — și p-fenetidina (etoxi-4-aminobenzen), $NH_2—C_6H_4—OC_2H_5$, permit identificarea zincului printr'o reacție oxido reducătoare. Reacția constitue un exemplu pentru modul cum se poate mări potențialul de oxidare al unei substanțe. Anionul hexacianoferic are un potențial de oxidare mic și care depinde de concentrația formei reduse — anionul hexacianoferos $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Cum s'a văzut la studiul potențialului de oxidare, există relația: $E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Feri]}{[Fero]}$. *p*-fenetidina este un indicator redox; prin oxidare trece într'o substanță de culoare violetă, până la albastru. Cum prin oxidare se formează ferocianură, potențialul de oxidare al sistemului scade imediat (crește numitorul) astfel încât indicatorul nu se mai poate oxida. Dacă însă se introduce o sare de zinc, aceasta precipită ionul ferocian format și reacția de oxidare continuă până la sfârșit; lim. rec. 1: 10^5.

12) Ditizona (difeniltiocarbazona),

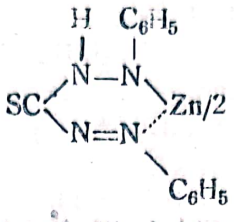


permite recunoașterea zincului prin formarea unui complex intern.

Acesta este un reactiv foarte sensibil, mult întrebuințat în analiză, pentru o serie de metale (Zn, Pb, Ag, Cu, Cd, Hg, etc.). Reactivul se disolvă în CCl_4 sau $CHCl_3$, cu o culoare verde. Cu o urmă de sare de zinc, în soluție neutră sau slab acidă, coloarea soluției, în solventul organic, trece în roșu ca purpura; lim. rec. = 0,025—0,2 γ Zn.

Se formează un complex intern, adică o combinație în care metalul este

legat de restul moleculei organice, la doi atomi diferiţi, cu valenţă principală şi coordinativă, formându-se, astfel un ciclu închis, de exemplu:



S'a notat Zn/2, deoarece zincul fiind bivalent se va lega în mod simetric cu încă o moleculă de ditizonă, care nu s'a scris, pentru mai multă claritate.

Se observă ciclul închis de 6 atomi, care imprimă combinaţiei caractere deosebite de ale substanţelor complexe obişnuite.

3. ALUMINIU — Al

Număr de ordine 13; greutate atomică 26,98; valenţa 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de aluminiu, încălzite în tub închis, lasă un reziduu fix, infuzibil, de oxid de aluminiu.

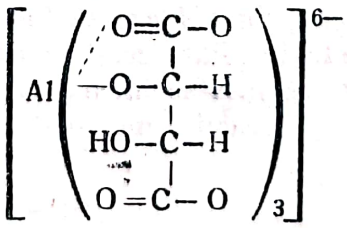
Prin calcinarea pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, sărurile de aluminiu se transformă în oxid de aluminiu, o masă infuzibilă, strălucitoare, albă. Umezind această masă cu o picătură dintr'o soluţie diluată de azotat de cobalt şi încălzind din nou puternic, se obţine o masă albastră de aluminat de cobalt, tot infuzibilă, numită alabstrul lui Thénard. Reacţia se petrece astfel:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

$$Al_2(CO_3)_3 = Al_2O_3 + 3CO_2$$

$$Al_2O_3 + CoO = \begin{matrix} O{=}Al{-}O \\ \\ O{=}Al{-}O \end{matrix} \!\!> Co$$

Reacţiile ionului. Ionul de aluminiu, trivalent, se caracterizează printr'o puternică hidroliză a sărurilor lui, în soluţii apoase. Astfel, afară de puţine excepţii, reactivii precipită ionul de aluminiu sub formă de hidroxid de aluminiu. Precipitarea ionului de aluminiu din soluţie este împiedicată de prezenţa oxiacizilor organici, ca: acid tartric, citric, malic, etc., deoarece în prezenţa acestor combinaţii organice, aluminiul nu se mai găseşte ca ion, ci sub forma unui complex, care are probabil următoarea compoziţie:



1) Hidroxizii alcalini — NaOH,KOH — precipită ionul de aluminiu din soluţie, ca hidroxid de aluminiu, precipitat alb, gelatinos, care, la adăugare de exces de reactiv, se disolvă, cu formare de aluminat alcalin (tetrahidroxaluminatul de sodiu).

$$(Al^{3+} + 3Cl^-) + 3(Na^+ + OH^-) = Al(OH)_3 + 3(Na^+ + Cl^-)$$

$$Al(OH)_3 + (Na^+ + OH^-) = \underbrace{Na^+ + [Al(OH)_4]^-}$$

$$S = 1{,}9.10^{33};\ K_a = 6 \cdot 10^{-12};\ K_b = 2 \cdot 10^{-1}$$

Scanned with OKEN Scanner

$Al(OH)_3$ precipită către $pH = 3{,}8$, se redisolvă către $pH = 10—12{,}6$, formând anioni de forma $[Al(OH)_4]^-$.

In această reacţie, hidroxidul de aluminiu se comportă ca un acid. Dacă la soluţia de aluminat se adaugă treptat, acid diluat, se obţine un precipitat alb de hidroxid de aluminiu care, la o nouă adăugare de reactiv, se disolvă.

$$Na^+ + [Al(OH_4)]^- + (H^+ + Cl^-) = Al(OH)_3 + (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3(H^+ + Cl^-) = (Al^{3+} + 3Cl^-) + 3H_2O$$

Pe cale uscată, calcinând o sare de aluminiu cu carbonat sau hidroxid alcalin se formează şi aluminatul anhidru.

$$Al_2(SO_4)_3 + 4Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + 3Na_2SO_4 + 4CO_2$$

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită ionii de aluminiu, sub formă de hidroxid de aluminiu, precipitat alb gelatinos.

$$(Al^{3+} + 3NO_3^-) + 3(NH_4^+ + OH^-) = Al(OH)_3 + 3(NH_4^+ + NO_3^-)$$

Precipitatul de hidroxid de aluminiu este parţial solubil în exces mare de hidroxid de amoniu, formând un aluminat analog cu cel obţinut cu un exces de hidroxid alcalin.

3) *Carbonaţii alcalini* — Na_2CO_3 şi K_2CO_3 — precipită, deasemenea, hidroxidul de aluminiu, în urma hidrolizei carbonatului de aluminiu format în primul moment.

$$2(Al^{3+} + 3Cl^-) + 3(2Na^+ + CO_3^{2-}) = Al_2(CO_3)_3 + 6(Na^+ + Cl^-)$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2$$

In mod analog se comportă carbonatul de amoniu, sau o suspensie de carbonat de bariu în apă.

4) *Fosfatul disodic* — Na_2HPO_4 — formează cu ionii de aluminiu un precipitat gelatinos de fosfat de aluminiu.

$$(Al^{3+} + 3Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) \rightleftarrows AlPO_4 + (H^+ + Cl^-) + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$S = 5{,}8 \cdot 10^{-19}$$

Fosfatul de aluminiu se disolvă în acizi minerali, este insolubil în acid acetic, dar se disolvă uşor în alcali formând aluminaţi.

$$AlPO_4 + 4(Na^+ + OH^-) = [Na^+ + Al(OH)_4^-] + (3Na^+ + PO_4^{3-})$$

5) *Sulfura de amoniu* — $(NH_4)_2S$ — precipită deasemenea hidroxidul de aluminiu, în urma hidrolizei; acesta este insolubil în exces de reactiv.

$$(2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 3(2NH_4^+ + S^{2-}) + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3(2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + 3H_2S$$

6) *Tiosulfatul de sodiu* — $Na_2S_2O_3$ — determină precipitarea hidroxidului de aluminiu, în urma consumării acidului care rezultă prin hidroliza sării de aluminiu (precipitare hidrolitică).

$$2(Al^{3+} + 3Cl^-) + 3(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6(Na^+ + Cl^-) + 3S + 3SO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

7) Azotitul de sodiu — $NaNO_2$ — formează cu ionii de aluminiu, în urma hidrolizei, hidroxidul alb de aluminiu (precipitare hidrolitică).

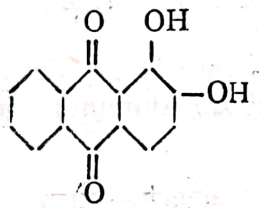
$$2(Al^{3+} + 3Cl^-) + 6(Na^+ + NO_2^-) + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3NO + 3NO_2 + 6(Na^+ + Cl^-)$$

8) Morinul (pentahidroxi 3—5—7—2'—4'—flavona) — $C_{12}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$. Morinul formează cu sărurile de aluminiu, în soluţie acetică sau neutră, o combinaţie cu fluorescenţă, verde, $Al(C_{12}H_{10}O_7)_3$ care se observă la lampa de cuarţ. Pentru a se îndepărta metalele grele care pot induce în eroare (Ti, Fe, Zr), soluţia se tratează cu NaOH în exces. Se filtrează precipitatul care se obţine, în soluţie rămânând aluminiul ca aluminat. Soluţia se acidulează cu acid clorhidric sau acetic şi se efectuează reacţia, fie în eprubetă (lim. dil. = $1 : 10^5$) fie pe hârtia de filtru; lim. rec. = 0,2 γ Al în lumină ultravioletă; lim. dil. = $1 : 2{,}5.10^5$.

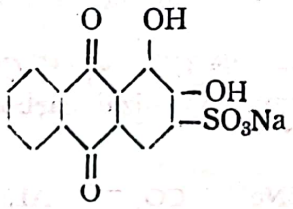
Reactivul se foloseşte în soluţie alcoolică saturată (1%).

9) *Lacuri colorate.* Hidroxidul de aluminiu formează cu o serie de substanţe organice combinaţii colorate, greu solubile numite lacuri.

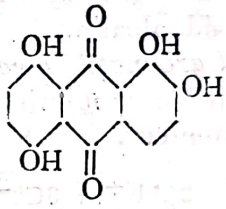
Caracteristice sunt lacurile formate cu substanţele:



Alizarina



Alizarina S
(Alizarin-sulfonatul de sodiu)



Chinalizarina

Se înmoaie o hârtie de filtru în soluţiile de coloranţi. Se pune câte o picătură din soluţia cu ioni de aluminiu; se ţin hârtiile deasupra unei sticle cu amoniac concentrat. Se formează hidroxid de aluminiu care adsoarbe colorantul.

In vaporii de amoniac, colorantul are culoarea violetă, iar lacul de aluminiu, culoarea roşu-brună. Dacă se adaugă acum acid acetic diluat şi se spală, colorantul se îndepărtează, iar lacul de aluminiu rămâne cu culoarea roşie puternică; lim. rec. = 0,15 — 0,005 γ Al; lim. dil. = $1 : 3{,}33.10^5$ — $1 : 2.10^6$.

10) Alaunii de aluminiu sunt sulfaţi dubli de aluminiu şi un element monovalent. Ei cristalizează în sistemul cubic. In chimia analitică sunt folosiţi la recunoaşterea microchimică a urmelor de aluminiu, cu ajutorul microscopului; la aceasta servesc alaunii de potasiu şi mai ales de cesiu, bine cristalizaţi şi caracteristici.

Pe o lamă de microscop, se pune o picătură din soluţia neutră a sării de aluminiu şi se adaugă un cristal de sulfat de potasiu, sau de cesiu. Prin evaporare lentă se formează cristalele de alauni, octaedri incolori, mici: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sau: $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Pentru alaunul de Cs, cel mai insolubil, lim. dil. este $1 : 10^5$. Ionii trivalenţi de Fe, Cr şi Ga dau alauni asemănători; deaceea ei trebue să fie separaţi în prealabil.

4. GALIU — Ga

Numărul de ordine 31; greutatea atomică 69,72; valenţa 2+, 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile volatile de galiu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în violet.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile ionului. Comportările analitice ale ionului galiu sunt foarte asemănătoare cu cele ale zincului.

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită hidroxidul de galiu, care se disolvă în exces de reactiv. $Ga(OH)_3$ precipită către $pH = 2{,}5$ şi se redisolvă către $pH = 9{,}7$:

$$(Ga^{3+} + 3NO_3^-) + 3(K^+ + OH^-) = Ga(OH)_3 + 3(K^+ + NO_3^-)$$

$$Ga(OH)_3 + (K^+ + OH^-) = \underbrace{K^+ + [Ga(OH)_4]^-}$$

2) Hidroxidul şi carbonatul de amoniu — NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ — precipită $Ga(OH)_3$, chiar şi în prezenţa sărurilor de amoniu. In exces, precipitatul se disolvă parţial, iar la fierbere reprecipită.

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită în mediu acetic un precipitat alb de sulfură de galiu (Ga_2S_3).

4) Ferocianura de potasiu — $K_4[Fe(CN)_6]$. — Adăugând ferocianură de potasiu soluţiei unei sări de galiu, chiar puternic acidă, precipită ferocianura galică, albă, greu solubilă.

$$4(Ga^{3+} + 3NO_3^-) + 3\ \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} = Ga_4[Fe(CN)_6]_3 + 12(K^+ + NO_3^-)$$

5) Zincul metalic — Zn. — Adăugând unei soluţii neutre de sare de galiu, zinc metalic, se separă galiu metalic, spongios.

6) Alaunul de cesiu permite recunoaşterea la microscop a galiului. El se formează evaporând o picătură dintr'o soluţie de sare de galiu, cu un cristal de CsCl şi $KHSO_4$. După uşoară încălzire apar cristale incolore, de formă hexagonală: $Cs[Ga(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$; lim. dil. = $1:2 \cdot 10^3$.

5. PĂMÂNTURILE RARE

Tot în grupa sulfurii de amoniu se clasează elementele numite pământuri rare, sau lantanide, după numele primului element din această grupă, lantanul, numărul de ordine 57 la 71 inclusiv, anume: lantan, ceriu, praseodim, neodim, prometiu, samariu, europiu, gadoliniu, terbiu, dysprosiu, holmiu, erbiu, tuliu, yterbiu, luteţiu. La această grupă se adaugă prin analogia proprietăţilor şi ytriul şi scandiul.

Comportările chimice ale acestor elemente se aseamănă foarte mult; pentru aceasta ele se găsesc şi în natură aproape constant împreună. Deşi aceste elemente au numărul de ordine diferit, sunt constant trivalente, cu mici excepţii.

In cele ce urmează, se face mai mult o orientare în ce priveşte proprietăţile analitice ale acestei clase de elemente.

Ionii acestor elemente sunt în general trivalenţi, având reactivi comuni cu elementele grupei sulfurii de amoniu; în afară de aceştia, au şi reactivi specifici.

Caracteristic pentru grupă, este formarea de oxalaţi greu solubili chiar în acizi minerali şi formarea de hidroxizi greu solubili. Un alt caracter special al grupei este că o parte dintre aceste pământuri au ionii coloraţi.

Aceste elemente se pun în evidenţă, uşor şi precis, prin observaţii spectroscopice, deoarece au bande de absorbţie foarte nete şi înguste. Prin analiza spectroscopică, identificarea acestor elemente este mult mai comodă decât prin analiza chimică, din cauza asemănării proprietăţilor lor chimice. O separare pe cale chimică se face greu, deoarece se ţine seama numai de diferenţa de solubilitate a aceloraşi combinaţii, separate prin cristalizări fracţionate şi succesive. Numai pentru unele dintre ele se pot utiliza reacţii specifice.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru uşurarea problemei analitice a acestor 15 elemente, ele se subdivid în două clase: grupa ceriului şi grupa ytriului, deoarece în grupa pământurilor rare se consideră că fac parte şi ytriul şi scandiul.

Pentru orientarea asupra comportării analitice a acestor grupe, se dau reacţiile câtorva elemente din fiecare grupă.

a) Grupa ceriului

Din grupa ceriului fac parte: La, Ce, Pr, Nd şi Sm.

Se vor indica principalele proprietăţi analitice ale lantanului şi ale ceriului.

Lantan — La

Numărul de ordine 57; greutatea atomică 138,92; valenţa 3 +.

Reacţii pe cale uscată. Calcinate pe cărbune, sărurile de lantan lasă un reziduu strălucitor de oxid de lantan (La_2O_3).

Reacţiile ionului. 1) Hidroxizii alcalini — KOH şi NaOH — precipită hidroxidul de lantan, alb, gelatinos, insolubil, în exces de reactiv:

$$(La^{3+} + 3NO^-) + 3(K^+ + OH^-) = La(OH)_3 + 3(K^+ + NO_3^-)$$

In seria pământurilor rare, hidroxidul de lantan este baza cea mai puternică. El are proprietatea caracteristică de a adsorbi iodul formând o coloraţie albastră. Această reacţie îl diferenţiază de hidroxizii tuturor celorlalte pământuri rare. In pezenţa acizilor sau a alcaliilor, culoarea albastră este distrusă. Reacţia se execută astfel: precipitatul de hidroxid de lantan se spală cu apă şi se freacă într'un mojar cu cristale de iod. Apare culoarea albastră, care este asemănătoare coloraţiei albastre pe care o dă iodul cu amidonul.

Reacţia se poate face şi astfel: într'o eprubetă se adaugă la 1 ml soluţie neutră cu ioni lantan, 0,5 ml soluţie dil. de CH_3COONa apoi 1 ml sol. dil. de iod (0,02 *n*) şi câteva picături de amoniac *n*; lim. dil. = $1:1{,}5.10^3$.

2) Hidoxidul de amoniu — NH_4OH — precipită o sare bazică, albă, care filtrează foarte greu. Acidul tartric împiedică această precipitare, ca şi în cazul reacţiei cu hidroxizi alcalini.

3) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — dă un precipitat alb, puţin solubil în exces de reactiv. După un timp îndelungat, chiar la rece, precipită un carbonat cristaliu dublu, de lantan şi amoniu.

4) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită, în absenţa acidului tartric, o sare bazică, albă.

5) Acidul oxalic — $(COOH)_2$ — precipită un oxalat de lantan cristalin, insolubil în exces de reactiv, care este, deasemenea, insolubil în oxalat de amoniu şi acizi minerali.

$$2(La^{3+} + 3NO_3^-) + 3(2H^+ + C_2O_4^{2-}) = La_2(C_2O_4)_3 + 6(H^+ + NO_3^-)$$

6) Sulfatul de potasiu — K_2SO_4 — formează un sulfat dublu de lantan şi potasiu, care este un precipitat cristalin, insolubil în soluţie concentrată de sulfat de potasiu.

$$2(La^{3+} + 3NO_3^-) + 6(2K^+ + SO_4^{2-}) = La_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4 + 6(K^+ + NO_3^-)$$

7) Acidul fluorhidric — HF — precipită fluorura de lantan care este un precipitat alb, gelatinos, insolubil în exces de reactiv ca şi în acizi diluaţi. Acizii concentraţi îl disolvă încet.

Scanned with OKEN Scanner

Ceriu — Ce

Numărul de ordine 58; greutatea atomică 140,13; valenţa 3 +, 4 +.

Reacţii pe cale uscată. Perla de borax pregătită în flacăra oxidantă, are la cald, culoarea roşu închis, iar la rece, galben deschis. In flacăra reducătoare, perla este complect incoloră.

Reacţiile ionului. Ceriul formează două serii de ioni, unii incolori, în care este trivalent, şi alţii coloraţi în portocaliu, în care este tetravalent; există deci două serii de reacţii corespunzătoare celor doi ioni. Reacţiile ionului trivalent sunt comune întregii grupe. Afară de aceasta el are şi reacţii de oxidare.

Oxidarea, la ionul tetravalent, este însoţită de apariţia culorii portocalie a ionului tetravalent.

Sărurile ceroase.

1) Hidroxizii alcalini — KOH şi NaOH — dau un precipitat alb de hidroxid ceros: $Ce(OH)_3$. De multe ori, precipitatul de hidroxid ceros devine la aer, slab gălbui, căci se oxidează la hidroxid ceric: $Ce(OH)_4$. Precipitarea are loc către pH = 7,1. Acidul tartric împiedică precipitarea.

2) Hidroxidul şi sulfura de amoniu — NH_4OH, $(NH_4)_2S$ — precipită, deasemenea, hidroxidul ceros, alb, insolubil în exces de reactiv, uşor solubil în acizi. In prezenţa acidului tartric, citric, etc., hidroxidul ceros nu precipită.

3) Carbonatul de potasiu sau amoniu — K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ — formează, deasemenea, un precipitat alb, insolubil în exces de reactiv.

4) Acidul oxalic şi oxalatul de amoniu — $H_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ — dau oxalatul ceros, alb, insolubil în exces de reactiv şi în acizi diluaţi.

$$2(Ce^{3+} + 3NO_3^-) + 3(2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}) = Ce_2(C_2O_4)_3 + 6(NH_4^+ + NO_3^-)$$

5) Sulfaţii alcalini — K_2SO_4, Na_2SO_4 — precipită în soluţii saturate ceriul din soluţiile slab acide ca sulfat dublu de ceriu şi potasiu, respectiv sodiu; reacţia decurge încet la temperatura ordinară şi repede la cald; se obţine: $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 2H_3O$. Acesta este insolubil în exces de reactiv; este solubil în multă apă şi mai solubil în acizi puternici. Din soluţii neutre precipită: $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, care se comportă la fel ca precipitatul de mai sus.

6) Acidul fluorhidric — HF — formează cu soluţiile neutre sau slab acide ale sărurilor ceroase, un precipitat gelatinos, care la cald, devine pulverulent: $CeF_3 \cdot H_2O$. Acest precipitat nu este solubil în exces de reactiv; se disolvă în acizi minerali puternici.

7) Apa oxigenată — H_2O_2 — dă cea mai sensibilă reacţie pentru ceriu, colorând soluţiile neutre, ceroase, în galben. Dacă se adaugă amoniac până la reacţie slab alcalină la soluţia unei sări ceroase şi apoi apă oxigenată, se formează un precipitat care se colorează în roşu brun. Compoziţia acestui precipitat este variabilă: $CeO_2 \cdot Ce_2O_3 \cdot H_2O_2$ sau: $Ce(OH)_3OOH$. Prima formulă a fost dată de Melikoff şi Klimenko, în 1902.

8) Clorul gazos — Cl_2 — formează hidroxid ceric. Reacţia se face astfel: la soluţia unei sări ceroase se adaugă un exces de hidroxid alcalin şi se trece un curent de clor gazos. Precipitatul alb de hidroxid ceros, format iniţial, se colorează în galben, datorită formării hidroxidului ceric: $Ce(OH)_4$. Trecând, timp îndelungat prin lichid un curent de clor, precipitatul se disolvă, formându-se $CeCl_4$.

$$2\,Ce(OH)_3 + Cl_2 + 2H_2O = 2\,Ce(OH)_4 + 2(H^+ + Cl^-)$$

9) Bromul gazos — Br_2 — se comportă la fel cu clorul, cu deosebirea că

precipitalul nu se mai disolvă în exces de brom. Afară de aceşti doi oxidanţi, sărurile ceroase se mai pot transforma în săruri cerice, prin încălzire cu PbO_2 şi HNO_3 sau prin electroliză cu $(NH_4)_2S_2O_8$ şi H_2SO_4. Oxidarea este totdeauna întovărăşită de colorarea soluţiei în galben portocaliu.

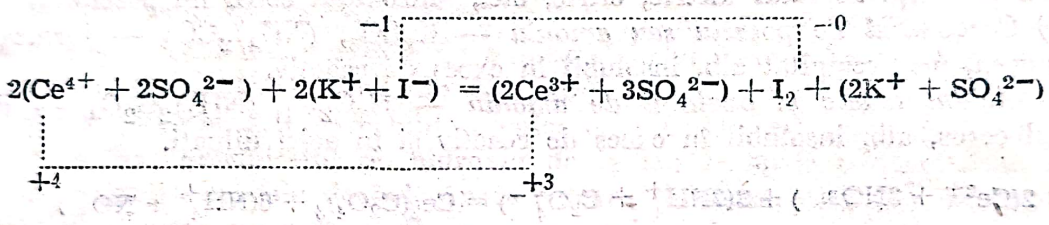
Sărurile cerice. Combinaţiile cerice se formează prin oxidarea sărurilor ceroase; astfel $Ce(OH)_3$ alb se îngălbeneşte chiar în aer, trecând în $Ce(OH)_4$. Acesta se formează către $pH = 0{,}8$.

Oxidarea $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, poate fi cefctuată cum s'a văzut anterior prin adăugarea de oxidanţi cum sunt: clor, brom, hipocloriţi, acid azotic, etc.

Potenţialul sistemului Ce^{3+}/Ce^{4+} este 1,45 V.

$Ce(OH)_4$ se dizolvă în acizi, iar soluţia rezultată este colorată intens în roşu-portocaliu. Reducerea sărurilor cerice la ceroase, se face deasemenea cu uşurinţă; reducerea este însoţită de decolorarea soluţiei. Datorită uşurinţei de trecere dintr'o formă de valenţă în alta, sărurile ceroase sunt reducători, reducând de exemplu sărurile de Ag^+, Au^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, la metal, iar sărurile cerice sunt oxidanţi, oxidând, de exemplu ionul feros la feric, ionul iod la iod elementar.

1) Iodura de potasiu — KJ —. Adăugând iodură de potasiu în mediu de acid clorhidric, unei soluţii de sare cerică, soluţia se colorează în galben.



Iodul, pus în libertate, albăstreşte hârtia amidonată.

2) Acidul oxalic — $H_2C_2O_4$ — precipită în soluţii concentrate de săruri cerice un precipitat galben murdar, care, prin adăugare de acid oxalic, în exces, devine galben şi la sfârşit devine cristalin. Adăugând un exces mai mare de acid oxalic, precipitatul se disolvă, soluţia rămânând galbenă. Dacă se încălzeşte, se observă o degajare de CO_2, soluţia se decolorează şi apare un precipitat alb: sărurile cerice au fost reduse la săruri ceroase, care s'au precipitat sub formă de oxalat ceros.

b) Grupa ytriului

Din această grupă fac parte: Sc, Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Fr, Tu, Yb şi Cp. Bazicitatea oxizilor elementelor din această subgrupă îi apropie de Al_2O_3, pe când oxizii elementelor din grupa ceriului se apropie, prin bazicitatea lor, de CaO. In această grupă se găsesc deasemenea, ioni incolori şi coloraţi.

Ytriu — Y

Număr de ordine 39; greutatea atomică 88,92; valenţa 3 +.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită ionii de ytriu sub forma unui precipitat alb de $Y(OH)_3$, insolubil în exces de reactiv.

Prezența acidului tartric nu împiedică precipitarea.

2) Carbonații alcalini precipită carbonatul de ytriu, alb, ușor solubil în exces de reactiv; după câteva ceasuri de repaus, din soluție se separă o sare dublă de ytriu și sodiu, respectiv de potasiu.

Sarea dublă care se separă este următoarea: $Y_2(CO_3)_3 . 2(NH_4)_2\ CO_3 . 2H_2O$.

4) Hidroxidul sau sulfura de amoniu — NH_4OH, $(NH_4)_2S$ — precipită hidroxidul alb, insolubil în exces de reactiv. Acidul tartric nu împiedică formarea unui precipitat.

5) Acidul oxalic — $C_2O_4H_2$ — precipită un oxalat de ytriu, insolubil în exces de reactiv, greu solubil în acid clorhidric diluat. Se disolvă însă destul de ușor în acid clorhidric concentrat și în oxalat de amoniu.

6) Sulfatul de potasiu — K_2SO_4 —. Dacă într'o soluție de sulfat de potasiu se adaugă soluția unei sări de ytriu, se formează o sare dublă, solubilă, care se separă prin concentrarea soluției.

7) Acidul fluorhidric — HF — formează o fluorură de ytriu (YF_3), sub formă unui precipitat gelatinos, alb, insolubil în acid fluorhidric, însă solubil în acizi minerali.

Titan — Ti

Numărul de ordine 22; greutatea atomică 47,90; valența 2+, 3+, 4+.

Reacții pe cale uscată. Combinațiile de titan încălzite în flacăra oxidantă, nu colorează perla de borax sau de fosfat. Perla, încălzită în flacăra reducătoare, se colorează în galben; prin răcire se obține o perlă violetă.

Reacțiile ionului. Titanul formează următorii doi ioni: Ti^{3+}, Ti^{4+}. Combinațiile în care titanul este trivalent sunt nestabile în soluții apoase și sunt colorate în violet. Sărurile titanului tetravalent sunt incolore și relativ stabile numai în soluții acide; în soluții neutre se precipită acidul ortotitanic — $Ti(OH)_4$ — care este un precipitat alb, gelatinos; la fierbere, acidul ortotitanic pierde apă și trece în acid metatitanic: H_2TiO_3. Datorită nestabilității lui și ușurinței de a trece în ion titanic, ionul titanos este un reducător puternic. Există deasemenea pertitanații, care provin dela acidul pertitanic, $H_2TiO_4(HCO—TiO_2H)$; soluțiile lor sunt colorate în roșu portocaliu.

1) Hidroxizii alcalini — KOH și NaOH — precipită la rece acidul ortotitanic, un precipitat alb gelatinos, aproape insolubil în exces de reactiv, solubil în acizi minerali.

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 4(K^+ + OH^-) = Ti(OH)_4 + 4(K^+ + Cl^-)$$

Dacă precipitarea se efectuează la cald, titanul se separă sub formă de acid metatitanic, alb:

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 4(K^+ + OH^-) = H_2TiO_3 + 4(K^+ + Cl^-) + H_2O$$

Acest precipitat este greu solubil în acizi minerali diluați.

2) Sulfura și hidroxidul de amoniu — $(NH_4)_2S$, NH_4OH — se comportă, la rece, ca hidroxizii alcalini sau la fel cu $BaCO_3$, precipitând acidul ortotitanic:

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 2(2NH_4^+ + S^{2-}) + 4H_2O = Ti(OH)_4 + 4(NH_4^+ + Cl^-) + 2(2H^+ + S^{2-})$$

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 2BaCO_3 + 2H_2O = Ti(OH)_4 + 2(Ba^{2+} + 2Cl^-) + 2CO_2$$

la cald, precipită acidul metatitanic.

Scanned with OKEN Scanner

3) Acetatul de sodiu — $CH_3.COONa$ — precipită cantitativ ionii de titan la cald, sub formă de acid metatitanic, precipitat alb, greu solubil:

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 4(Na^+ + CH_3 \cdot COO^-) + 3H_2O = H_2TiO_3 + 4(Na^+ + Cl^-) + 4CH_3 - COOH$$

4) Tiosulfatul de sodiu — $Na_2S_2O_3$ — precipită, prin hidroliză, acidul metatitanic alb, amestecat cu sulf.

$$(Ti^{4+} + 4Cl^-) + 2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + H_2O = H_2TiO_3 + 4(Na^+ + Cl^-) + 2SO_2 + 2S$$

5) Apa oxigenată (peroxidul de hidrogen) — H_2O_2 —. Adăugând apă oxigenată la soluţia unei sări neutre, sau slab acide, de sulfat de titan, soluţia se colorează în galben deschis, dacă soluţia este diluată şi în roşu portocaliu, când soluţia este concentrată. Fiind foarte sensibilă, această reacţie permite identificarea urmelor de titan. Se formează acidul pertitanic

$$(Ti^{4+} + 2SO_4^{2-}) + H_2O_2 + 2H_2O = H_2TiO_4 + 2(2H^+ + SO_4^{2-})$$

$O = Ti\begin{matrix}OH\\O-OH\end{matrix}$: (sau sulfatul pertitanic, $SO_4Ti\begin{matrix}OH\\O-OH\end{matrix}$)

După unii cercetători s'ar forma acidul dioxidisulfatotitanic:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2[TiO_2(SO_4)_2]$$

lim. rec. = 2γ Ti; lim. dil. = $1 : 2{,}5 \cdot 10^4$.

6) Hidrosulfit de sodiu sau mai exact numit ditionitul de sodiu — $Na_2S_2O_4$ — dă cu sărurile de titan în soluţie slab acidă o coloraţie roşie violetă, care este tot atât de sensibilă ca şi reacţia cu apă oxigenată.

7) Metale — Zn, Sn — reduc soluţiile sărurilor titanice, în prezenţa acizilor minerali, la săruri titanoase, violete, care după un timp precipită sesquioxidul Ti_2O_3 violet.

Zirconiu — Zr

Numărul de ordine 40; greutatea atomică 91,22; valenţa 4 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de zirconiu calcinate pe cărbune lasă un oxid care luminează puternic.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxizi alcalini — KOH şi NaOH — formează cu ionii de zirconiu un precipitat alb gelatinos, de hidroxid de zirconiu, $Zr(OH)_4$, insolubil în exces de reactiv. Hidroxidul de zirconiu, obţinut la rece, este uşor solubil în acizi diluaţi. Dacă precipitarea se face la fierbere, hidroxidul de zirconiu se disolvă numai în acizi concentraţi. Prin fierbere îndelungată, acidul zirconic, respectiv hidroxidul de zirconiu, trece în acidul metazirconic, H_2ZrO_3 care are comportări identice cu ale acidului metastanic.

2) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — formează cu ionii de zirconiu un precipitat alb, care este solubil numai în soluţii concentrate de reactiv, sau este uşor solubil în soluţie de carbonat de amoniu.

3) Acidul oxalic — $H_2C_2O_4$ — adăugat picătură cu picătură soluţiei unei sări de zirconiu, dă un precipitat care prin agitare dispare. La adăugarea unei noi cantităţi de reactiv, se formează un precipitat voluminos de oxalat de zircon: $Zr(C_2O_4)_2\downarrow$.

La adăugarea unui exces de acid oxalic, precipitatul se disolvă; la fel se comportă şi la adăugarea altor acizi diluaţi.

Scanned with OKEN Scanner

4) Hidroxidul şi sulfura de amoniu — NH_4OH, $(NH_4)_2S$ — formează un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid de zirconiu, $Zr(OH)_4$, insolubil în exces de reactiv. El se formează la *p*H = 2.

5) Sulfatul de potasiu — K_2SO_4 —. O soluţie concentrată de sulfat de potasiu precipită la rece, încetul cu încetul, tot zirconiul din soluţie, ca sulfat dublu de zirconiu şi de potasiu, care este insolubil în exces de reactiv. Sulfatul de zirconiu şi de potasiu, obţinut la rece, se disolvă uşor în mult acid clorhidric diluat. Dacă precipitarea este făcută la cald, se obţine prin hidroliză un sulfat bazic de zirconiu, care nu se disolvă în acid clorhidric: $[ZrK_4(SO_4)_4] . nH_2O$.

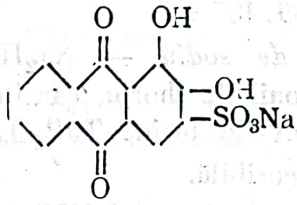
6) Acidul fluorhidric — HF — adăugat, cu multă grijă, soluţiilor foarte concentrate de sare de zirconiu formează un precipitat voluminos, alb, care se disolvă uşor în exces de acid fluorhidric. Rezultă anionul $[ZrF_6]^{2-}$, care este cel mai stabil anion complex al zirconiului; el este distrus numai prin evaporare cu acid sulfuric.

7) Perhidrolul, peroxidul de hidrogen, 30%, — H_2O_2 —. Soluţiile slab acide de zirconiu precipită prin şedere cu perhidrolul, peroxid de zirconiu hidratat: $Zr(OH)_3OOH$.

Acesta este un precipitat alb, voluminos. Dacă se încălzeşte acest precipitat cu acid clorhidric, se degajă clor.

8) Tiosulfatul de sodiu — $Na_2S_2O_3$ — precipită la cald tot zirconiul ca hidroxid. Acest precipitat înglobează totdeauna sulf.

9) Iodatul de sodiu — $NaJO_3$ — precipită, în soluţii slab acide, iodatul de zirconiu: $Zr(JO_3)_4$, un precipitat alb, solubil la cald în acid clorhidric diluat. Permite separaţia zirconului de aluminiu.

10) Alizarinsulfonatul de sodiu  , formează un lac

caracteristic cu hidroxidul de zirconiu, chiar în soluţie puternic acidă (HCl). Se formează un precipitat roşu. Reacţia este specifică. Adăugând o fluorură solubilă, se formează ionul $[ZrF_6]^{2-}$, hexafluorozirconic, soluţia revenind la culoarea galbenă a acidului alizarinsulfonic. Această reacţie este caracteristică şi specifică atât pentru ionul Zr^{4+} cât şi pentru F^-; lim. dil. = 1 : 3 . 10^4.

Hafniu — Hf

Numărul de ordine 72; greutatea atomică 178,6; valenţa 4+.

Reacţiile hafniului sunt foarte asemănătoare zirconiului.

Thoriu — Th

Numărul de ordine 90; greutatea atomică 232,12; valenţa 4+.

Reacţiile ionului. 1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită $Th(OH)_4$ alb, insolubil în exces de reactiv, dar uşor solubil în acizi diluaţi. Prezenţa oxiacizilor organici împiedică precipitarea. Precipitarea totală are loc la *p*H = 6.

2) Carbonaţii alcalini — Na_2CO_3, K_2CO_3 — formează un carbonat de thoriu, solubil în exces de reactiv, când se formează combinaţii de forma $[Th(CO_3)_5]^{6-}$, Prin fierbere, soluţia se turbură puţin, iar prin răcire se clarifică.

3) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — precipită deasemenea carbonatul de thoriu, solubil în exces de reactiv. Prin încălzire la 50°C, se separă un carbonat bazic, care, prin răcirea soluţiei, se redisolvă.

4) Sulfatul de potasiu — K_2SO_4 —. Adăugând o soluţie de sulfat de potasiu soluţiei sării de thoriu, se produce numai o slabă turbureală. Prin şedere însă, se separă, la rece, toţi ionii de toriu într'un precipitat care, apoi, devine cristalin; el are compoziţia. $K_2[Th(SO_4)_3].2H_2O$.

Dacă precipitarea se face la cald, compoziţia sării este următoarea: $K_8[Th(SO_4)_6].2H_2O$.

Ambele săruri complexe sunt insolubile în exces de reactiv şi greu solubile în acid clorhidric diluat; se disolvă însă în multă apă. Sărurile respective de sodiu sunt uşor solubile.

5) Acidul oxalic — $H_2C_2O_4$ — precipită, în soluţii slab acide, un oxalat de thoriu: $Th(C_2O_4)_2.6H_2O$; acesta este un precipitat alb, cristalin, solubil în exces mare de acid oxalic şi în acizi minerali diluaţi. El este stabil faţă de acidul azotic.

6) Tiosulfatul de sodiu — $Na_2S_2O_3$ — precipită, la fierbere toriul sub formă de hidroxid.

7) Acidul fluorhidric — HF —precipită la rece, în soluţii diluate, fluorura de toriu: $ThF_4.4H_2O$; acesta este un precipitat alb, voluminos, care transformă întreaga soluţie într'o gelatină. Precipitatul nu se disolvă în apă şi în acid fluorhidric: $S = 1{,}99.10^{-5}$.

8) Hipofosfatul de sodiu — $Na_2H_2P_2O_6.4H_2O$ — precipită, în soluţii puternic clorhidrice, ionii de thoriu, cantitativ, sub forma unui precipitat amorf, insolubil, de hipofosfat de toriu: $ThP_2O_6.11H_2O$.

Este o reacţie sensibilă.

9) Iodatul de potasiu — KJO_3 — formează un iodat de thoriu $4Th(JO_3)_4.KJO_3.18H_2O$, cristalin, alb şi foarte greu solubil în acid azotic. Reacţia a fost găsită de Şernikov şi Uspenskaia.

10) Apa oxigenată H_2O_2 precipită în soluţii slab acide un peroxihidrat de toriu, precipitat alb, gelatinos: $Th(OH)_3OOH$.

11) Alizarina $C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}>C_6H_2(OH)_2$, formează şi cu sărurile de thoriu, un lac violet. Reacţia se execută pe hârtie de filtru; soluţia neutră sau slab acidă, se picură pe hârtie, după care se adaugă soluţia reactivului în apă şi o picătură de H_2O_2 (pentru a se elimina influenţa elementelor Pb, U, Tl, Mn, Co şi Ni); lim dil. = $1:10^5$.

12) Carbonatul de amoniu şi nitratul de taliu $(NH_4)_2CO_3 + TlNO_3$, dau un complex cristalin incolor. Reacţia microanalitică se execută pe lama de microscop: la o picătură de soluţie se adaugă o picătură de soluţie $(NH_4)_2CO_3$ şi un cristal de $TlNO_3$. Se formează cristale rombice incolore de compoziţia $Tl_6[Th(CO_3)_5]$; lim dil. = $1:10^4$.

Scanned with OKEN Scanner

Niobiu — Nb

Numărul de ordine 41; greutatea atomică 92,91; valența 2+, 3+, 4+, 5+.

Reacții pe cale uscată. Combinațiile de niobiu lasă la calcinare un reziduu de Nb_2O_5, galben la cald.

In flacăra reducătoare, perla de fosfat este albastră, violetă sau brună, după concentrația în niobiu.

Reacțiile ionului. Dintre combinațiile niobiului au fost studiate mai de aproape, cele ale metalului pentavalent; pentru acestea se indică reacțiile de mai jos.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — precipită în soluții diluate de hexaniobat de potasiu, $K_8Nb_6O_{19}.16H_2O$, acidul niobic $Nb_2O_5.nH_2O$; acesta este un precipitat alb, foarte fin, care trece prin filtru.

La fel se comportă acidul clorhidric, anhidrida sulfuroasă și anhidrida carbonică.

2) Sulfura de amoniu și hidroxidul de amoniu — $(NH_4)_2S$, NH_4OH — precipită acidul niobic, din soluțiile sulfurice ale unei sări de niobiu.

3) Fluorura acidă de potasiu — KHF_2 —. Acidul niobic, obținut prin una dintre reacțiile anterioare, se disolvă în mult acid fluorhidric; dacă se adaugă fluorură de potasiu, se obține o sare destul de solubilă: $K_2[NbF_7]$.

4) Hidrogenul în stare născândă — H —. Adăugând, la soluția unui niobat, acid sulfuric 3 molar și zinc, se obține o coloratie albastră. In soluții 6—10 molare de acid sulfuric, se obține o soluție brună, hidrogenul în stare născândă reducând sărurile niobiului pentavalent, incolore.

Tantal — Ta

Numărul de ordine 73, greutatea atomică 180,88; valența 2+, 3+, 4+, 5+.

Reacții pe cale uscată. Oxidul tantalic încălzit pe cărbune este complect infuzibil.

Reacțiile ionului. Ca și în cazul niobiului, tantalul are în forma pentavalentă sărurile cele mai stabile. Reactivii întrebuințați precipită aproape în general, acidul tantalic.

1) Acizii minerali. Acidul sulfuric precipită cantitativ, în soluții diluate, de hexatantalat de potasiu, $K_8Ta_6O_{19}.16H_2O$, acid tantalic: H_3TaO_4. La fel se comportă acidul clorhidric, acidul azotic, anhidrida sulfuroasă și anhidrida carbonică (HCl, HNO_3, SO_2, CO_2).

2) Sulfura și hidroxidul de amoniu — $(NH_4)_2S$, NH_4OH — precipită, deasemenea, acid tantalic sau tantalat acid de amoniu; acidul tartric împiedecă precipitarea.

3) Fluorura acidă de potasiu — KHF_2 —. La o soluție concentrată de acid tantalic, disolvat în acid fluorhidric, se adaugă fluorură acidă de potasiu. Se obține un precipitat cristalin de $K_2[TaF_7]$. Dacă se fierbe soluția, se separă oxifluorura care este mult mai greu solubilă: $Ta_4K_4O_5F_{14}$. Prin această reacție, se pun în evidență cantități mici de tantal, alături de niobiu, căci în aceleași condiții, oxifluorura de niobiu NbK_2OF_5 este ușor solubilă.

6. Crom — Cr

Numărul de ordine 24; greutate atomică 52,01; valența 2+, 3+, 5+, 6+.

Cromul formează o serie de ioni cu valențe diferite și anume:

— Săruri cromoase, în care se află ioni de crom bivalent de culoare albastră; ele sunt foarte nestabile, și se oxidează foarte ușor la aer, trecând în ioni de crom trivalent.

Scanned with OKEN Scanner

— Săruri cromice, în care cromul este trivalent pozitiv. Aceste săruri sunt colorate parţial în verde, parţial în violet. Soluţiile verzi trec, la temperatura obişnuită, încet, în soluţii violete. Prin încălzire, soluţiile se colorează din nou în verde. Această schimbare de culori este datorită formării diferitelor combinaţii complexe (aquosăruri), deoarece una dintre proprietăţile ionului trivalent este proprietatea de a forma combinaţii de ordin superior, complexe. Ionii bivalenţi şi trivalenţi de crom sunt caracterizaţi prin reacţii tipice ionilor metalici.

— Cromul hexavalent se află în soluţii neutre şi alcaline sub forma anionului $[CrO_4]^{2-}$ galben. In soluţie acidă, se află anionul $[Cr_2O_7]^{2-}$ roşu-portocaliu.

In soluţii apoase, există următorul echilibru ionic:

$$2[CrO_4]^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows [Cr_2O_7]^{2-} + H_2O$$

Deaceea, atât ionul cromic, cât şi cel bicromic, dau aceleaşi reacţii.

Reacţii pe cale uscată. Incălzind pe cărbune combinaţiile cromului, în amestec cu carbonat alcalin, se obţine o masă verde de sesquioxid de crom infuzibil.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 = Cr_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$$

Dacă la amestecul fondant se adaugă azotat de potasiu şi se topeşte pe un capac de porţelan (nu pe cărbune deoarece e reducător) se obţine o masă galbenă de cromat alcalin. Masa, disolvată în apă, dă reacţiile ionului cromic.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 5Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 3Na_2SO_4 + 5CO_2$$

Perla de borax şi de fosfor este verde atât în flacăra oxidantă, cât şi în cea reducătoare pentru toate combinaţiile de crom.

Reacţiile ionului.

Săruri cromoase. Aceste săruri sunt extrem de nestabile. Ionul corespunzător Cr^{2+} este colorat în albastru. Ele se obţin prin reducerea sărurilor cromice cu zinc şi acid sulfuric. Aceste combinaţii au reacţiile tipice ale elementelor bivalente din grupa sulfurii de amoniu, formând hidroxid cromos şi sulfură cromoasă, greu solubile. In mediu apos, sărurile sunt nestabile şi descompun apa, cu degajare de hidrogen, deoarece în soluţii normale, ionul cromos (Cr^{2+}) este un reducător puternic.

$$Cr(OH)_2 + H_2O = Cr(OH)_3 + {}^1/_2H_2$$

Pe cale uscată se pot obţine săruri cromoase, cum este carbonatul, acetatul, etc.

Sistemul Cr^{+3}/Cr^{+2} are $E_0 = -0{,}40$ V.

Sărurile cromice. Ionul trivalent Cr^{3+} are proprietăţi analoage ionilor trivalenţi din grupa sulfurii de amoniu, printre care tendinţa de hidroliză a sărurilor în mediu apos, proprietatea amfoteră a hidroxidului, etc. El are însă o proprietate nouă: formarea de combinaţii complexe. Astfel, clorura cromică hidratată este colorată în verde sau violet. Această variaţie de culoare este datorită unei diferite structuri moleculare. Prin şedere sau prin încălzire, are loc trecerea dintr'o formă în alta. In mediu apos, există următoarele echilibre:

$$\underset{\text{verde}}{\left[\begin{matrix}(OH_2)_4\\ Cr\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl \cdot 2H_2O} \rightleftarrows \left[\begin{matrix}(OH_2)_5\\ Cr\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2 \cdot H_2O \rightleftarrows \underset{\text{violet}}{[Cr(H_2O)_6]\,Cl_3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din soluţiile verzi, clorul este precipitat numai parţial, o treime din clorul total, căci cei doi ioni de clor fixaţi în complex, nu sunt precipitaţi. In soluţiile violete este precipitat tot clorul, care se găseşte în întregime ionizabil. Aceleaşi forme moleculare există şi în cazul sulfatului. Dacă la sulfatul de crom verde, se adaugă o sare de bariu, ionul sulfuric precipită numai încetul cu încetul, pe măsură ce are loc trecerea în forma violetă în care restul acid este ionizabil.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH —. Hidroxizii alcalini precipită hidroxidul de crom verde.

$$(Cr^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + OH^-) \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

Precipitarea are loc la $pH = 4{,}6$.

Hidroxidul de crom se comportă ca o bază şi ca un acid slab. Se disolvă în acizi, cu formare de săruri şi în exces de reactiv, cu formare de cromiţi.

sau

$$Cr(OH)_3 + (K^+ + OH^-) \rightleftarrows (CrO_2^- + K^+) + 2H_2O$$

sau

$$Cr(OH)_3 + (K^+ + OH^+) \rightleftarrows \underbrace{[K^+ + Cr(OH)_4^-]}$$

Cromiţii formaţi se redisolvă la $pH = 13$.

Prezenţa unei mari cantităţi de apă determină mersul reacţiei dela dreapta spre stânga, în special la fierbere.

Din această cauză, fierbând soluţiile diluate de cromit, are loc hidroliza totală şi se precipită cantitativ hidroxidul de crom.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — formează hidroxidul de crom, un precipitat verde gelatinos. Hidroxidul de crom este solubil în exces de amoniac, formându-se hidratul hexaamoniacocromic cu o culoare violetă.

$$Cr(OH)_3 + 6(NH_4^+ + OH^-) = \underbrace{[Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^-} + 6H_2O$$

In prezenţa sărurilor de amoniu, solubilizarea are loc mai uşor, căci în acest caz se formează o sare complexă de crom, mai solubilă: $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$.

Dacă se fierbe mai multă vreme soluţia violetă, până la dispariţia mirosului de amoniac, hidroxidul de crom reprecipită cantitativ. O serie de acizi organici împiedecă precipitarea, formându-se complecşi mai stabili. Aceste combinaţii trebue distruse înainte de a precipita cromul.

3) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită hidroxidul de crom. In mod analog se comportă sărurile de crom şi faţă de carbonatul şi tiosulfatul alcalin.

$$2(Cr^{3+} + 3Cl^-) + 3(2NH_4^+ + S^{2-}) = Cr_2S_3 + 6(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$

4) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — formează un precipitat verde de fosfat cromic, tribazic:

$$(Cr^{3+} + 3Cl^-) + 2(2Na^+ + HPO_4^{2-}) = CrPO_4 + 3(Na^+ + Cl^-) + (Na^+ + H_2PO_4^-)$$

$$S = 2{,}4 \cdot 10^{-23}$$

Fosfatul cromic este solubil în acizi minerali şi insolubil în acid acetic.

5) Acetatul de sodiu sau de amoniu cu o sare de crom se comportă diferit faţă de aluminiu sau fier, căci nu formează niciun precipitat. Combinaţia

Scanned with OKEN Scanner

care se formează este un complex solubil, stabil şi la cald şi la rece: hidroxidul diolhexaacetatotricromic.

$$[Cr_3(CH_3.\ COO)_6(OH)_2]^+ + OH^-$$

Anionul cromic $[CrO_4]^{2-}$. Obţinerea anionului cromic se face cu uşurinţă oxidând cu halogeni, apă oxigenată, peroxid de plumb, etc. sărurile cromului trivalent, aflate în soluţii alcaline.

$$\overset{3+}{2KCrO_2} + 8KOH + \overset{0}{3Cl_2} = \overset{6+}{2K_2CrO_4} + \overset{1-}{6KCl} + 4H_2O$$

$$\overset{3+}{2KCrO_2} + 3H_2O_2 + 2KOH = \overset{6+}{2K_2CrO_4} + 4H_2O$$

In mediu alcalin sau neutru, se găseşte ionul cromic galben CrO_4^{2-}, iar în mediu acid, ionul bicromic, portocaliu $Cr_2O_7^{2-}$. După cum cationul cromic aflat în mediu alcalin, fixează cu uşurinţă oxigenul, trecând în cromat, tot astfel în mediu reducător, anionul cromic CrO_4^{2-} pierde oxigen cu uşurinţă şi trece în cationul Cr^{+3}. Această descompunere are loc uşor şi prin calcinare (reacţie de dismutaţie).

$$2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + {}^3/_2O_2$$

Transformarea mai are loc, uşor, în mediu apos, în prezenţa substanţelor care se oxidează. Aceste reacţii sunt întovărăşite de schimbarea culorii soluţiei, dela roşu portocaliu, la verde.

Sistemul Cr^{6+}/Cr^{3+} are $E_0 = 1{,}36$ V.

$$K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 6\overset{2+}{Fe}SO_4 + 7H_2SO_4 = \overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + 3\overset{3+}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 3\overset{4+}{H_2}SO_3 + H_2SO_4 = \overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 3\overset{2-}{H_2}S + 4H_2SO_4 = \overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + \overset{0}{3S} + 7H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3CH_3 . CH_2OH + 8HCl = 2CrCl_3 + 3CH_3 . CHO + 2KCl + 7H_2O$$

3+ 6+

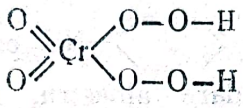
1— 0

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3J_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

6+ 3+

Cromatul are proprietatea de a trece cu uşurinţă, în mediu acid, în prezenţa apei oxigenate, în combinaţii intens colorate, datorită formării acizilor percromici. În mediu acid, se obţine acidul percromic H_2CrO_6 de culoare albastră.

Formula acidului percromic este următoarea:



Acidul percromic albastru se disolvă în eter a cărui soluţie are aceeaşi culoare; în acest solvent acidul percromic este mai stabil decât în mediu apos. Formarea acestui acid are loc foarte uşor; culoarea soluţiei fiind intensă, reacţia serveşte la identificarea urmelor de crom. Reacţia se execută astfel: se tratează 0,4—0,5 ml de apă oxigenată cu puţin acid sulfuric; se adaugă 0,5 ml eter şi câteva picături din soluţia de cromat; reacţia se face la rece prin răcire cu apă curentă; se agită, iar pătura de eter se colorează în albastru intens. Culoarea dispare curând, acidul percromic format fiind instabil la temperatura camerei.

Afară de aceste reacţii de culoare, anionul cromic mai are reacţii de precipitare.

1) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează un precipitat galben de cromat de bariu, solubil în acizi minerali, insolubil în acid acetic.

$$(2K^+ + CrO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-)$$

In soluţiile de bicromat, precipitarea nu este completă decât în prezenţa unui acetat alcalin.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează, în soluţiile neutre de cromat, un precipitat roşu brun de cromat de argint.

$$(2K^+ + CrO_4^{2-}) + (Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2CrO_4 + 2(K^- + NO_3^-)$$

$$S = 1{,}2 . 10^{-12}$$

Acest precipitat este solubil în amoniac şi în acid azotic şi aproape insolubil în acid acetic. Bicromatul de potasiu precipită deasemenea cu o soluţie de azotat de argint, un precipitat roşu brun de bicromat de argint:

$$(2K^+ + Cr_2O_7^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2Cr_2O_7 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

Prin fierbere acest precipitat se transformă în cromat de argint şi acid cromic.

$$Ag_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows (H^+ + HCrO_4^-) + Ag_2CrO_4$$

3) Acetatul de plumb — $Pb(CH_3.COO)_2$ — formează, cu soluţiile de cro-

mat sau bicromat alcalin un precipitat galben de cromat de plumb solubil în acid azotic şi insolubil în acid acetic.

$$(2K^+ + CrO_4^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = PbCrO_4 + 2(K^+ + CH_3 . COO^-)$$

$$(2K^+ + Cr_2O_7^{2-}) + 2(Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) + H_2O = 2PbCrO_4 +$$
$$+ 2(K^+ + CH_3 . COO^-) + 2(CH_3 . COO^- + H^+)$$

$$S = 1.77 . 10^{-14}$$

4) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — adăugat la o soluţie de cromat alcalin formează la rece un precipitat brun care la fierbere devine roşu cristalin; acest precipitat este cromat mercuros.

$$(2K^+ + CrO_4^{2-}) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg_2CrO_4 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$S = 2{,}00 . 10^{-9}$$

5) Benzidina $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH$ este oxidată de cromaţi în soluţie acetică la un produs de oxidare albastru, numit albastru de benzidină, care este o combinaţie merichinoidică. Dacă în soluţie se află Cr^{3+} el se oxidează în prealabil la CrO_4^{2-}, în mediu alcalin, cu H_2O_2 (soluţie concentrată). Trebue să se observe ca excesul de H_2O_2 să se descompună prin încălzire, timp de câteva secunde, deasupra unei flăcări; altfel, benzidina va fi oxidată chiar de apa oxigenată, ceeace va duce la concluzii greşite. Când reacţia se efectuează pe hârtie de filtru, lim rec. = 0,35 γ Cr şi lim. dil. = $1:2.10^5$.

6) Difenilcarbazida $OC(NH-NHC_6H_5)(NH-NHC_6H_5)$ în soluţii slab acide (H_2SO_4) este oxidată de ionul cromat la o substanţă colorată intens violet. Dacă cromul este sub formă trivalentă, se poate uşor oxida pe cale uscată, prin topire cu carbonat şi azotat alcalin, sau mai uşor în soluţie, cu câteva picături de apă de brom, făcând apoi mediul alcalin cu 2—3 picături hidroxid alcalin 2n. Pentru a lega excesul de brom (care ar putea oxida reactivul) se adaugă câteva cristale de fenol (se formează tribromfenolul, $Br_3C_6H_2-OH$), apoi o picătură de difenil-carbazidă (1% în alcool) şi se acidulează uşor cu acid sulfuric. In prezenţa ionului cromat, apare o coloraţie albastră-violet. Lim. rec. = 0,25 γCr, lim. dil = $1:2.10^5$.

7. Uran — U

Numărul de ordine 92; greutatea atomică 238,07, valenţa 3+, 4+, 6+.

Reacţii pe cale uscată. Perla de borax şi de fosfat cu sărurile de uran este galbenă în flacăra oxidantă şi verde în flacăra reducătoare.

Reacţiile ionului. In combinaţii uranul are valenţe variabile. Combinaţiile uranului trivalent sunt foarte nestabile. Mai stabile sunt combinaţiile uranului tetra- şi hexavalent. Combinaţiile uranului tetravalent se numesc combinaţii uranoase, iar cele ale uranului hexavalent, combinaţii uranice. Uranul hexa-

valent nu formează ioni normali, ci, prin fixare de oxigen, formează ionul UO_2^{2+} numit uranil şi ionul $[U_2O_7]^{2-}$ care este un rest uranic. Sărurile de uranil şi uranaţii trec uşor unele în altele, aşa încât în soluţie ele se găsesc în echilibru. In soluţii acide, este mai mare concentraţia în ioni de uranil, iar în mediu bazic, este mai mare concentraţia în anioni uranici:

$$[U_2O_7]^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows 2UO_2^{2+} + 3H_2O$$
$$2UO_2^{2+} + 6OH^- \rightleftarrows [U_2O_7]^{2-} + 3H_2O$$

Transformarea nu are loc cu schimb de culoare. Sărurile de uran sunt galbene şi posedă şi o fluorescenţă verde. Radicalul uranil se comportă ca un cation bivalent, dând o sulfură greu solubilă; în mediu acid, el dă uranaţi. Radicalul $[U_2O_7]^{2-}$ din uranaţi are constituţia analoagă ionului bicromic; sărurile ar trebui să se numească biuranaţi sau pirouranaţi; ele se numesc însă scurt, uranaţi.

1) Hidroxizii alcalini. — KOH, NaOH — precipită uranatul de potasiu care este un precipitat galben, amorf. Reacţia se petrece în trei faze:

a) $(UO_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + OH^-) = UO_2(OH)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$

b) $2UO_2(OH)_2 = H_2U_2O_7 + H_2O$

c) $H_2U_2O_7 + 2(K^+ + OH^-) = K_2U_2O_7 + 2H_2O$

Prin fierbere, acest precipitat devine cristalin.

Hidroxidul de amoniu se comportă la fel. Acidul tartric împiedecă aceste precipitări prin formare de complecşi de uranil solubili.

2) Carbonaţii alcalini — K_2CO_3, Na_2CO_3 — şi carbonatul de amoniu, formează un precipitat galben de carbonat de uranil, care se disolvă în exces de reactiv, formând o combinaţie complexă solubilă.

$$(UO_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = UO_2CO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$
$$UO_2CO_3 + 2(2Na^+ + CO_3^{2-}) = \underbrace{4Na^+ + [UO_2(CO_3)_3]^{4-}}$$

3) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită sulfura de uranil brună solubilă în acizi minerali, în acid acetic şi în carbonat de amoniu.

$$(UO_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = UO_2S + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

4) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — precipită fosfatul de uranil alb gălbui.

$$(UO_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) = UO_2HPO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

In prezenţa acetatului de amoniu, se formează un precipitat de fosfat de uranil şi de amoniu: $UO_2NH_4PO_4$. Ambele precipitate sunt insolubile în acid acetic, dar solubile în acizi minerali.

5) Ferocianura de potasiu precipită, cu un exces de sare de uranil, ferocianura de uranil care este un precipitat roşu brun.

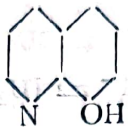
$$2(UO_2^{2+} + 2NO_3^-) + \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}}_{\text{lim. dil.} = 1:3.10^4} = (UO_2)_2[Fe(CN)_6] + 4(K^+ + NO_3^-)$$

Prin tratare cu hidroxid de potasiu, acest precipitat devine galben, din cauza formării uranatului de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

6) Metalele Zn şi Cd în soluţii acide reduc total sărurile de uranil la săruri uranoase verzi.

$$(UO_2^{2+} + 2CH_3 - COO^-) + Zn + 4(H^+ + Cl^-) = (U^{4+} + 4Cl^-) + (Zn^{2+} + 2CH_3 - COO^-) + 2H_2O$$

7) Oxina (8-oxi chinoleina)  formează cu sărurile de uranil, un compus greu solubil, (oxinatul de uranil), $UO_2(C_9H_6ON)_2$. Reacţia se execută astfel: soluţiei acide a sării de uranil, adusă pe hârtia de filtru, i se adaugă o soluţie 5% de oxină în alcool, apoi se ţine hârtia deasupra unui vas cu amoniac. Apare o pată brună; lim. dil. = $1:10^4$.

Mangan — Mn

Numărul de ordine 25; greutatea atomică 54,93; valenţa 2+, 3+, 4+ şi 7+.

Reacţii pe cale uscată. Perla de borax sau de fosfat, în flacăra oxidantă se colorează în violet ametist, iar în flacăra reducătoare este incoloră. In flacăra reducătoare, există ionul de mangan bivalent Mn^{2+}. Perla de culoare ametist este datorită manganului trivalent Mn^{3+}; la saturaţie aceasta este brună, datorită manganitului. Topind sărurile de mangan cu un amestec format din părţi egale de carbonat şi azotat alcalin,[1]) se obţin o masă verde de manganat alcalin MnO_2^{4-}; adăugând acid acetic, soluţia devine violet roşie (formare de permanganat şi MnO_2. Reacţia este foarte sensibilă. Ea se mai poate executa atingând perla de borax violetă, de amestecul fondant şi încălzind din nou.

$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2$$

Această masă se disolvă în apă; soluţia are o culoare verde; adăugând acid acetic, soluţia devine violet roşie datorită formării de permanganat. In acelaş timp se separă fulgi bruni de acid metamanganos (reacţie de dismutaţie).

$$3(2K^+ + MnO_4^{2-}) + 4(H^+ + CH_3 \cdot COO^-) = 2(K^+ + MnO_4^-) + MnO(OH)_2 + 4(K^+ + CH_3 . COO^-) + H_2O$$

După câtva timp, soluţia se decolorează, transformându-se în manganit.

Reacţiile ionului. Manganul este singurul element din grupa a şaptea a sistemului periodic, care este cuprins în grupa analitică a sulfurii de amoniu. In combinaţii, el prezintă o mare variaţie de valenţe, dela 2+ la 7+.

Sărurile, în care manganul este bivalent, sunt colorate în slab roz şi se aseamănă ca proprietăţi, cu sărurile de magneziu şi cu cele feroase. Sărurile manganului bivalent sunt singurele combinaţii ale manganului, în care ionul de mangan este cation stabil. Pe când ionul manganos Mn^{2+} este perfect stabil în soluţii acide, în mediu alcalin se oxidează foarte uşor, chiar numai prin oxigenul din aer.

Sărurile manganului trivalent Mn^{3+} au culoarea roşie-violetă; ele se numesc săruri manganice şi se aseamănă cu sărurile ferice; pe când însă cele ferice

---

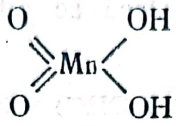
[1] Manganatul verde se obţine mai repede dacă la masa topită se adaogă şi puţin NaOH (sau KOH) solid.

Scanned with OKEN Scanner

sunt foarte stabile, sărurile manganice sunt nestabile, se reduc uşor, trecând în sărurile manganoase (Mn^{2+}). Stabile sunt sărurile anhidre ale acizilor ficşi (stabili la temperatură ridicată): fosfaţi, boraţi (perla).

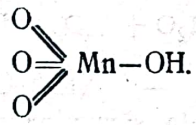
Manganul tetravalent nu este capabil să formeze un cation stabil. El se găseşte în manganiţi, care sunt săruri ale acidului manganos: $(O = Mn(OH)_2)$ de culoare brună.

Manganul hexavalent se găseşte numai sub formă de anion, care derivă dela un acid nestabil, acidul manganic:



Combinaţiile acestui acid se caracterizează prin culoarea verde; ele sunt stabile în stare solidă iar în soluţie, numai în mediu puternic alcalin.

Combinaţiile în care manganul are maximum de valenţă (7+) sunt permanganaţii cari derivă dela acidul permanganic:



Ionul MnO_4^- al acidului permanganic este intens colorat în violet. Acidul este nestabil, dar sărurile sunt foarte stabile, atât în mediu acid, cât şi în mediu alcalin.

De însemnătate analitică sunt: cationul manganos Mn^{2+} şi anionii: manganos MnO_3^{2-} şi permanganic MnO_4^-.

Reacţiile ionului mangan bivalent.

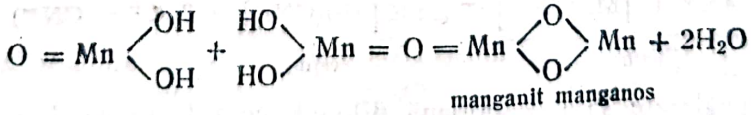
1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită ionul manganos sub forma unui hidroxid: un precipitat gelatinos, alb, care în aer devine brun foarte uşor, trecând în acid manganos, iar acesta, cu un exces de hidroxid manganos trece în manganiţi.

Precipitarea începe la $pH = 8{,}4$ şi este totală la $pH = 10$.

$$(Mn^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Mn(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

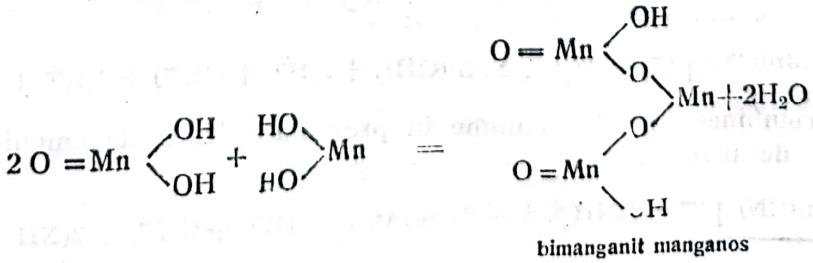
$$S\ F. = 4{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ pentru } Mn(OH_2)$$

$$Mn(OH)_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow O = Mn(OH)_2$$



manganit manganos

sau



bimanganit manganos

La aer, aceste oxidări au loc numai în timp, pe când în prezenţa clorului, bromului, hipocloritului, apei oxigenate, etc., oxidarea se face imediat.

$$Mn(OH)_2 + 2(K^+ + OH^-) + Cl_2 = H_2MnO_3 + 2(K^+ + Cl^-) + H_2O$$

lim. rec. = 3 γ Mn; lim. dil. 1 : 2.10^6

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită, parţial, în absenţa sărurilor de amoniu, hidroxidul de mangan alb. In prezenţa sărurilor de amoniu, precipitarea nu are loc, deoarece concentraţia ionilor de oxidril fiind prea mică, nu permite precipitarea. Prin fierberea acestei soluţii se precipită acidul manganos (oxidantul este oxigenul). Dacă se adaugă un oxidant H_2O_2, formarea de H_2MnO_3 are loc mai repede.

$$(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + H_2O_2 + 2(NH_4^+ + OH^-) = H_2MnO_3 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

3) *Carbonatul de sodiu* — Na_2CO_3 — precipită carbonatul de mangan alb, care, prin fierbere îndelungată în aer, devine brun, trecând parţial în acid manganos.

$$(Mn^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = MnCO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$MnCO_3 + H_2O + {}^1/_2O_2 = H_2MnO_3 + CO_2$$

4) *Carbonatul de amoniu* — $(NH_4)_2CO_3$ — precipită deasemenea un carbonat alb, chiar şi în prezenţa sărurilor de amoniu.

5) *Fosfatul disodic* — Na_2HPO_4 — formează un fosfat tribazic de mangan care este un precipitat alb, solubil în acizi minerali şi în acid acetic.

$$4(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + 3(Mn^{2+} + 2Cl^-) = Mn_3(PO_4)_2 + 2(Na^+ + H_2PO_4^-) + 6(Na^+ + Cl^-)$$

Dacă precipitarea se face la cald, în prezenţa hidroxidului de amoniu în exces, se separă fosfat de amoniu şi mangan, sub forma de cristale roze, foarte greu solubile în apă.

$$(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) + NH_3 = MnNH_4PO_4 + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

6) *Cianura de potasiu* — KCN — formează cu ionul manganos un precipitat brun, solubil în exces de reactiv. Din această soluţie se separă la fierbere, un precipitat verde, format dintr'o manganocianură de potasiu: $K[Mn(CN)_3]$, care, la adăugarea unui exces mai mare de cianură de potasiu, se disolvă cu o culoare galbenă, datorită formării combinaţiei complexe: $K_4[Mn(CN)_6]$. Această sare este stabilă numai în prezenţă de multă cianură de potasiu. Dacă se diluează soluţia galbenă, se separă din nou complexul verde:

$$\underbrace{4K^+ + [Mn(CN)_6]^{4-}}_{\text{galbenă}} \rightleftarrows \underbrace{K[Mn(CN)_3]}_{\text{verde}} + 3(K^+ + CN^-)$$

Dacă se încălzeşte soluţia galbenă diluată, complexul se descompune hidrolitic, formându-se hidroxid manganos alb:

$$4K^+ + [Mn(CN)_6]^{4-} + 2H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2(H^+ + CN^-) + 4(K^+ + CN^-)$$

Aceeaşi combinaţie se descompune în prezenţa sulfurii de amoniu, formându-se sulfura de mangan.

$$4K^+ + [Mn(CN)_6]^{4-} + (2NH_4^+ + S^{2-}) = MnS + 4(K^+ + CN^-) + 2(NH_4^+ + CN^-)$$

7) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită din soluţiile sărurilor manganoase, sulfura de mangan de culoarea roz a cărnii.

$$(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = MnS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

$S = 1{,}4.10^{-15}$; lim. rec. = 20 γ Mn; lim. dil. = $1 : 3.10^5$

Dacă se fierbe această sulfură în prezenţa unui exces de sulfură de amoniu şi amoniac, însă în absenţa altor săruri de amoniu, se transformă în sulfură de mangan verde cu $S = 6{,}2 . 10^{-22}$, mai săracă în apă decât sulfura roză.

8) Reacţia Crum—Volhard de oxidare cu $HNO_3 + PbO_2$. Ionul manganos, în soluţie puternică azotică şi în prezenţa bioxidului de plumb, se oxidează, prin fierbere, la ion permanganic violet.

lim. rec. = 5 γ Mn; lim. dil. = $1 : 2.10^5$

$$2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 5PbO_2 + 6(H^+ + NO_3^-) = 2(H^+ + MnO_4^-) + 3(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Pb^{2+} + SO_4^{2-}) + 2H_2O$$

(2+ → 7+; 4+ → 2+)

Reacţia trebue efectuată în absenţa ionului clor, deoarece acesta reduce ionul permanganic format.

$$2(H^+ + MnO_4^-) + 14(H^+ + Cl^-) = 2(Mn^{2+} + 2Cl^-) + 8H_2O + 5Cl_2$$

(7+ → 2+; 1— → 0)

9) Reacţia Denigès de oxidare cu Br_2. Ionul manganos, în soluţie puternic alcalină, şi în prezenţa unei sări de cupru (catalizator), se oxidează la ionul permanganic prin fierbere cu apă de brom. Ca şi în cazul precedent, reacţia permite punerea în evidenţă a urmelor de mangan; faţă de reacţia Volhard această reacţie are avantajul că poate fi efectuată şi în prezenţa ionului clor:

$$2Mn(OH)_2 + 5Br_2 + 12(K^+ + OH^-) = 2(K^+ + MnO_4^-) + 10(K^+ + Br^-) + 8H_2O$$

(2+ → 7+; 0 → 1—)

1) Persulfatul de amoniu (peroxidisulfatul de amoniu) $(NH_4)_2S_2O_8$. Dacă se încălzeşte o soluţie de sare de mangan cu persulfat de amoniu, în mediu azotic sau sulfuric, manganul precipită în întregime sub formă de acid manganos.

$$(Mn^{2+} + 2NO_3^-) + (2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 3H_2O = H_2MnO_3 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + NO_3^-)$$

(2+ → 4+)

lim. rec. = 0,5 γ Mn; lim. dil. = $1 : 1 . 10^7$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă reacţia se efectuează în prezenţa ionului argint, drept catalizator, atunci se obţine anionul permanganic violet.

$$2(Mn^{2+} + 2NO_3^-) + 5(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 8H_2O = 2(H^+ + MnO_4^-) + 5(2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + 5(2H^+ + SO_4^{2-}) + 4(H^+ + NO_3^-)$$

11) Bismutatul de sodiu — $NaBiO_3$ —. Dacă se încălzeşte o soluţie de sare de mangan cu bismutat de sodiu, în mediu de acid azotic, manganul trece la permanganat. În soluţia limpede, după depunerea excesului de bismutat, se observă culoarea violetă a permanganatului.

$$2(Mn^{2+} + 2NO_3^-) + 5NaBiO_3 + 16(H^+ + NO_3^-) = 5(Bi^{3+} + 3NO_3^-) + 5(Na^+ + NO_3^-) + 2(H^+ + MnO_4^-) + 7H_2O$$

Reacţiile ionului permanganic. Aceste reacţii se bazează pe reducerea anionului permanganic la săruri manganoase şi la acid manganos.

a) Reducerea sărurilor permanganatului la săruri manganoase are loc în mediu acid (H_2SO_4) şi este întovărăşită de dispariţia culorii violete.

b) Reducerea ionului permanganat la anionul manganos MnO_3^{2-} se efectuează în mediu alcalin. Reacţia este întovărăşită de dispariţia culorii violete şi apariţia unui precipitat brun.

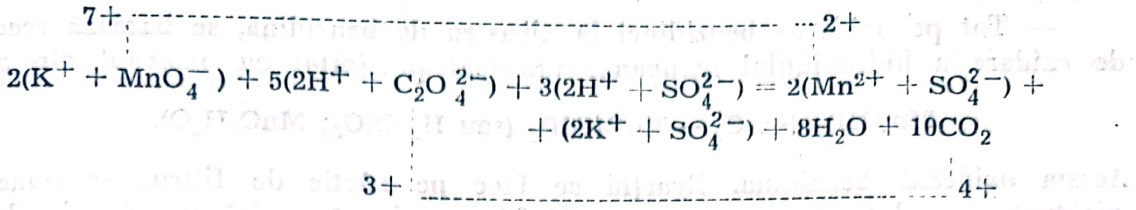
1) Derivaţii hidrogenaţi ai elementelor electro-negative. Aceste combinaţii sunt uşor oxidate la element, anionul permanganic reducându-se la cationul manganos. Astfel HCl reduce la cald, HBr, HJ şi H_2S la rece. Permanganaţii sunt reduşi şi de H_3Sb, H_2S etc.

$$2(K^+ + MnO_4^-) + 10(H^+ + Cl^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = 2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 8H_2O + 5Cl_2$$

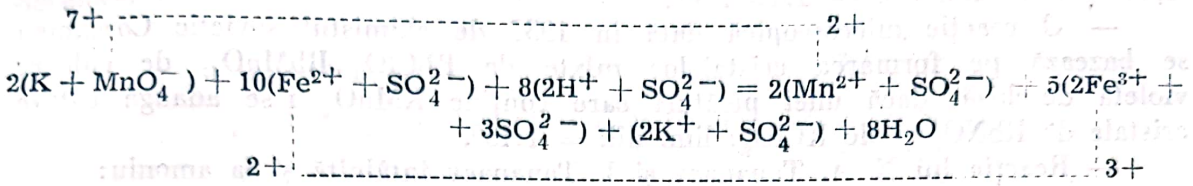
$$2(K^+ + MnO_4^-) + 5(2H^+ + S^{2-}) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = 2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 8H_2O + 5S$$

$$8(K^+ + MnO_4^-) + 5H_3P + 12(2H^+ + SO_4^{2-}) = 8(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 4(2K^+ + SO_4^{2-}) + 5(3H^+ + PO_4^{2-}) + 12H_2O$$

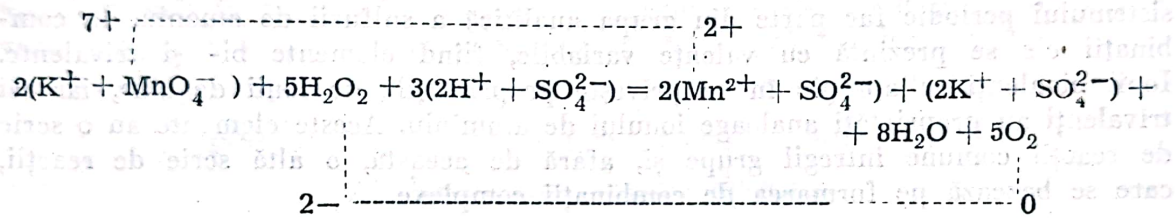
2) Acizii organici, acidul oxalic, citric şi tartric sunt oxidaţi integral, la cald, la bioxid de carbon şi apă; la fel reacţionează şi alţi acizi organici.



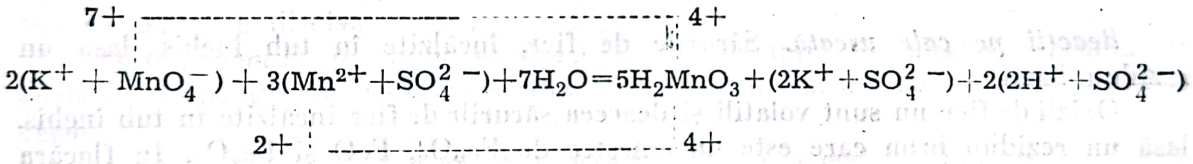
Ionul feros Fe^{2+} se oxidează, în prezenţa acidului sulfuric, în ion feric.



4) Peroxizii şi apa oxigenată — H_2O_2 — reduc anionul permanganic în mediu de acid sulfuric, chiar la rece cu degajare de oxigen.



5) In mediu slab acid sau neutru sărurile manganoase trec în manganiţi, prin acţiunea oxidantă a anionului permanganic.

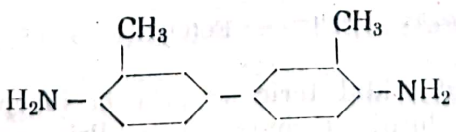


Pe această reacţie se bazează metoda Volhard de dozare volumetrică a manganului bivalent cu o soluţie de permanganat de potasiu.

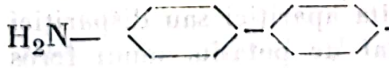
6) Reacţii bazate pe puterea de oxidare a ionului MnO_4^-. Pentru a mări sensibilitatea reacţiei de oxidare a manganului bivalent la permanganat, se pot utiliza reactivii specifici oxidanţilor, cum sunt:

— p-tetrametildiaminodifenilmetan (sau tetrabaza lui Arnold) — $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$, prin oxidarea dă un colorant albastru. La soluţia în care se caută Mn se adaugă o picătură de KJO_4 (soluţie saturată) pentru a oxida manganul la permanganat, apoi două picături de acid acetic 2n şi două picături reactiv (1% în cloroform sau în acid acetic glacial). Lim. rec. = 0,001 γ Mn; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^7$.

o-tolidina



reacţia lui L. M. Culberg sau benzidina,



produce cu ionul MnO_4^- o coloraţie albastră.

Lim. dil. = $1:6 \cdot 10^5$.

— Tot pe oxidarea benzidinei la albastru de benzidină, se bazează reacţia de oxidare a hidroxidului manganos proaspăt precipitat cu oxigenul din aer:

$$Mn(OH)_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2 \text{ (sau } H_2MnO_3;\ MnO_2H_2O).$$

Acesta oxidează benzidina. Reacţia se face pe hârtie de filtru; se pune o picătură din soluţia în care se caută Mn^{2+}, se adaugă o picătură NaOH diluat, apoi o picătură dintr'o soluţie de benzidină în acid acetic diluat; lim. rec. = 0,15 γ Mn; lim. dil. = $1:3{,}3 \cdot 10^5$.

— O reacţie microscopică dată în 1937 de chimistul sovietic Corenman se bazează pe formarea cristalelor mixte de $RbClO_4 . RbMnO_4$, de culoare violetă deschisă, dacă unei picături care conţine $KMnO_4$ i se adaugă câteva cristale de $RbNO_3$ şi de $KClO_4$; lim. dil. = $1:10^5$.

— Reacţia lui N. A. Tananaev şi I. Tananaev întâlnită şi la amoniu:

$(Mn^{2+} + 2OH^-) + 2[Ag(NH_3)_2]\ OH = MnO_2 + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$ pe hârtie de filtru dă un precipitat negru. Lim. rec. = 0,7 γ Mn; lim. dil. = $1:3{,}57 \cdot 10^4$.

Fier, Cobalt şi Nichel. Aceste trei elemente cuprinse în grupa a opta a sistemului periodic fac parte din grupa analitică a sulfurii de amoniu. In combinaţii ele se prezintă cu valenţe variabile, fiind elemente bi- şi trivalente. Ionii bivalenţi se apropie în ce priveşte proprietăţile de ionii de zinc, iar cei trivalenţi au proprietăţi analoage ionului de aluminiu. Aceste elemente au o serie de reacţii comune întregii grupe şi, afară de aceasta, o altă serie de reacţii, care se bazează pe formarea de combinaţii complexe.

Fier — Fe

Numărul de ordine 26, greutatea atomică 55,85, valenţa 2+, 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de fier, încălzite în tub închis, lasă un reziduu brun.

Oxizii de fier nu sunt volatili şi deaceea sărurile de fier încălzite în tub închis, lasă un reziduu brun care este un amestec de Fe_2O_3, FeO şi Fe_3O_4. In flacăra reducătoare şi pe cărbune aceşti oxizi se reduc la fluturaşi metalici, care pot fi separaţi cu un magnet.

Perla de borax, care cuprinde săruri de fier, este galbenă până la roşu în flacăra oxidantă (feric), galbenă verde la cald şi incoloră la rece (feros) în flacăra reducătoare.

Reacţiile ionului. Fierul formează două feluri de săruri:

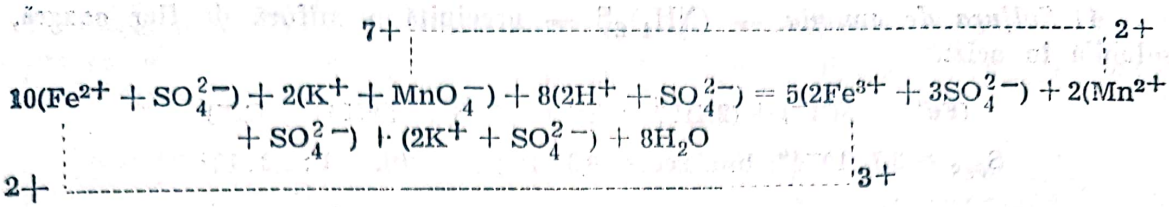
— *Săruri feroase,* în care ionul de fier este bivalent şi constant cation, în toate combinaţiile. Soluţiile sărurilor feroase sunt colorate albastru-verzui; ele sunt mai stabile în mediu acid; în mediu neutru şi alcalin sunt instabile, oxidându-se uşor şi trecând în săruri ferice.

— *Săruri ferice* care sunt stabile. Ionul feric este colorat în galben. Aceste săruri au tendinţa accentuată de a hidroliza, deaceea soluţiile apoase reacţionează acid.

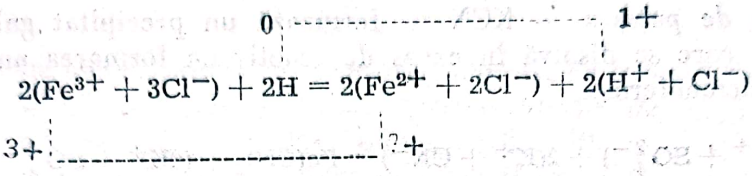
$$3H_2O + (Fe^{3+} + 3Cl^-) \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3(H^+ + Cl^-)$$

In soluţii diluate, hidroxidul feric se află la început în formă coloidală; cu timpul el precipită, soluţiile turburându-se. Prin agenţi de oxidare, ionul feros trece în ion feric, iar prin reducere, ionul feric trece în ion feros. Aceste reacţii sunt întovărăşite de schimbare de culoare, datorită apariţiei sau dispariţiei unuia dintre cei doi ioni. De exemplu, cu permanganat de potasiu, ionul feros Fe^{2+} trece în ion feric Fe^{3+}. Soluţia, dela slab verzuie trece la galben.

Scanned with OKEN Scanner



O sare ferică poate fi uşor redusă la sare feroasă prin hidrogen în stare născândă (HCl şi Zn), sau cu alţi reducători. Reducerea este întovărăşită de decolorarea soluţiei galbene a sării ferice.



Sărurile feroase.

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită hidroxidul feros, alb-verzui, numai în absenţa aerului. Prin oxigenul din aer, acest precipitat devine verzui-negru şi la urmă roşu-brun, când se transformă în hidroxid feric.

$Fe(OH)_2$ începe să precipite către $pH = 5{,}8$; $S = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$.

$$(Fe^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Fe(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — în soluţii neutre precipită incomplect hidroxidul feros; acesta se disolvă în prezenţa sărurilor de amoniu. In prezenţa aerului, soluţia se tulbură, deoarece hidroxidul feros se oxidează înainte de a se disolva.

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — precipită în absenţa aerului, un carbonat feros alb. In prezenţa aerului se oxidează, transformându-se în hidroxid feric.

$$(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = FeCO_3 + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$4(Fe^{2+} + CO_3^{2-}) + 6H_2O + O_2 = 4CO_2 + 4Fe(OH)_3$$

Carbonatul feros se disolvă în acizi minerali.

El se disolvă deasemenea în apă saturată cu bioxid de carbon formând carbonat acid de fier.

$$FeCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (Fe^{2+} + 2HCO_3^-)$$

Carbonatul acid de fier se descompune în hidroxid feric datorită oxidării sub acţiunea oxigenului din aer.

$$4(Fe^{2+} + 2HCO_3^-) + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$

Datorită acestui proces, izvoarele care conţin carbonat acid feros, formează depozite de hidroxid feric, de îndată ce vin în contact cu aerul.

Fierul, metal mai puţin nobil decât hidrogenul, descompune apa la temperatura obişnuită şi-l pune în libertate din această combinaţie.

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2$$

Hidroxidul feros, în prezenţa aerului, suferă oxidarea la hidroxid feric. Această comportare explică ruginirea fierului.

4) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită o sulfură de fier neagră, solubilă în acizi.

$$(Fe^{2+} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = FeS + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$S_{FeS} = 3{,}7 \cdot 10^{-19}$; lim. rec. = 0,5 γ Fe; lim. dil. = $1 : 1{,}2 \cdot 10^6$

In aer, sulfura umedă se colorează, încetul cu încetul în brun, în urma oxidării sulfurii feroase şi transformării ei în hidroxid feric.

$$2FeS + {}^3/_2O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2S$$

5) Cianura de potasiu — KCN — formează un precipitat galben brun de cianură feroasă, care se disolvă în exces de reactiv cu formarea anionului ferocianic (sau hexacianoferos).

$$(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + CN^-) = Fe(CN)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$Fe(CN)_2 + 4(K^+ + CN^-) = \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Această combinaţie complexă este o sare de potasiu, iar nu o sare de fier.

6) Hexacianoferitul tetrapotasic (Ferocianura de potasiu) — $K_4[Fe(CN)_6]$ — formează, în soluţii neutre sau acide, în absenţa aerului, un precipitat alb de ferocianură feropotasică:

$$(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} = Fe^{II}K_2[Fe^{II}(CN)_6] + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

Cu un exces mare de ion feros se ajunge la complexul de ferocianură feroasă (sau hexacianoferitul feros) care este deasemenea un precipitat alb. Cu toate că precipitatele sunt albe, de multe ori se obţin coloraţii albastre deschise, deoarece complecşii feroşi se oxidează în aer formând complecşi ferici:

$$3Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6] + 3H_2O + {}^3/_2O_2 = Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 2Fe(OH)_3$$

7) Hexacioanoferatul tripotasic (Fericianura de potasiu) — $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ — formează în soluţii neutre sau acide un precipitat albastru închis, care este o fericianură feroasă.

a) $3(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 2\ \underbrace{3K^+ + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} = Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 + 3(2K^+ + SO_4^{2-})$

Cum fericianura de potasiu este un oxidant, are loc, ca reacţie secundară formarea de ioni ferici, care împreună cu ferocianura rezultată, dau o ferocianură feripotasică.

b) $\underbrace{3K^+ + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} + (K^+ + Cl^-) + (Fe^{2+} + 2Cl^-) = \underbrace{4K^+ + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}} + (Fe^{3+} + 3Cl^-)$

c) $\underbrace{4K^+ + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}} + (Fe^{3+} + 3Cl^-) = Fe^{III}K[Fe^{II}(CN)_6] + 3(K^+ + Cl^-)$

In ansamblu, reacţia se poate reda astfel:

$$4\ (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 3\ \underbrace{3K^+ + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} =$$

$$= \underbrace{Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 + Fe^{III}K[Fe^{II}(CN)_6]} + 4(2K^+ + SO_4^{2-})$$

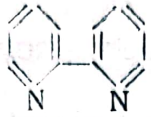
Acest amestec de precipitate colorate în albastru intens poartă numele de albastrul lui Turnbull; lim. rec. = 0,1 γ Fe; lim. dil. = $1 : 6 \cdot 10^7$.

Scanned with OKEN Scanner

Albastrul lui Turnbull este insolubil în acizi; în prezența alcaliilor se comportă ca un amestec de sare feroasă și ferică și anume din acest amestec, ionul feros și feric se separă ca hidroxizi.

$$Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + 6(K^+ + OH^-) = 3Fe(OH)_2 + 2\ \underline{3K^+ + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}}$$

$$Fe^{III}K[Fe(CN)_6] + 3(K^+ + OH^-) = Fe(OH)_3 + \underline{4K^+ + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}}$$

8) α — α' dipiridilul  , formează cu ionul Fe^{2+}, în soluție slab acidă, o combinație complexă (amminică) solubilă, de culoare roșie $[Fe^{II}Dip_3]^{2+}$ Reactivul se folosește în soluție HCl 3n în concentrație de 0,2%. Reacția este specifică. Lim. rec. = 0,03 γ Fe; lim. dil. = 1:1,5 . 10^6.

Cu^{2+} și Co^{2+} micșorează sensibilitatea; Co^{2+} împiedecă recunoașterea din cauza colorii proprii. Dacă fierul se găsește ca Fe^{3+} se reduce în prealabil cu hidroxilamină la Fe^{2+} sau cu $SnCl_2$, dacă exista și Cu^{2+}, deoarece acest ion, mai ales în prezența hidroxilaminei, micșorează mult sensibilitatea reacției.

9) o-fenantrolina formează cu ionii feroși, în soluție slab acidă, un complex colorat puternic în roșu, conținând ionul $[Fe^{II}Phen_3]^{2+}$. Dacă fierul este trivalent, se reduce cu clorură stanoasă sau cu clorhidrat de hidroxilamină. Reacția este specifică.

lim. rec. = 0.03 γ Fe^{2+}; lim. dil. = 1:1,5. 10^6.

10. Dimetilglioxima — $\begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CH_3-C=NOH \end{matrix}$ — dă reacția lui Ciugaev și Onelkin (1915). Cu sărurile feroase, în prezența amoniacului, reactivul în soluție alcoolică, produce o coloratie roșie carmin, datorită combinației complexe $[Fe^{II}dim_2(NH_3)x]^{2+}$ în care x este 2 sau 3, după cantitatea de amoniac, prezentă în soluție. Dacă fierul e trivalent, se reduce cum s'a arătat la reacțiile precedente. Reacția este sensibilă, dar mai puțin specifică decât ultimele două; lim. rec. = 0,1γ Fe^{2+}; lim. dil. = 1:5. 10^5.

Sărurile ferice:

1) Hidroxizii alcalini — KOH și NaOH — precipită hidroxidul feric; acesta este un precipitat roșu-brun, parțial solubil în exces mare de reactiv și solubil în acizi.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + OH^-) = Fe(OH)_3 + 3(K^+ + Cl)$$

$Fe(OH)_3$ începe să precipite către pH = 2,2. S = 3,8 . 10^{-38}; lim. rec. = 10γFe; lim. dil. = 1:1,6. 10^5.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — precipită deasemenea hidroxidul feric, gelatinos, roșu-brun și insolubil în exces de reactiv.

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — formează un precipitat de carbonat feric bazic, de culoare brună, care la fierbere, hidrolizează complect, transformându-se în hidroxid feric, cu degajare de bioxid de carbon.

$$2(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(2Na^+ + CO_3^{2-}) + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6(Na^+ + Cl^-) + 3CO_2$$

4) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită sulfura ferică, neagră.

$$2(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(2NH_4^+ + S^{2-}) = Fe_2S_3 + 6(NH_4^+ + Cl^-)$$

lim. rec. = 1 γ Fe; lim. dil. = $1 : 6 \cdot 10^6$

5) Hidrogenul sulfurat — H_2S — reduce sărurile ferice în soluţii acide, la săruri feroase.

$$\overset{3+}{2(Fe^{3+} + 3Cl^-)} + (2H^+ + S^{2-}) = \overset{2+}{2(Fe^{2+} + 2Cl^-)} + 2(H^+ + Cl^-) + \overset{0}{S}$$

Reducerea se mai poate face cu hidrogen în stare născândă (Zn+HCl, $SnCl_2$, SO_2, HJ, etc.

6) Tiosulfatul de sodiu — $Na_2S_2O_3$ — colorează soluţiile ferice în violet-roşu intens. Culoarea însă dispare foarte repede, iar în soluţie fierul se găseşte sub formă de sare feroasă. Compoziţia combinaţiei roşu-violete este probabil datorită unui tiosulfat feric. Reacţia finală este următoarea:

$$2(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) = 2(Fe^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + S_4O_6^{2-}) +$$

tetranionat de sodiu

$$+ 2(Na^+ + Cl^-)$$

7) Tiocianatul de potasiu (sulfocianura de potasiu) — KSCN — adaugată soluţiei unei sări ferice, formează o coloraţie roşu-sânge, care se disolvă în eter.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + SCN^-) = Fe(SCN)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

lim. rec. = 0,25 γ Fe; lim. dil. = $1 : 2 \cdot 10^5$

După unii autori acest complex este formulat astfel:

$$[Fe^{III}(SCN)_6]\,Fe^{III}$$

Coloraţia dispare la adăugarea de reactivi, care formează cu ionul feric, combinaţii solubile, stabile. De exemplu: sarea Seignette, acidul fosforic şi fluorurile alcaline, care scot din soluţie ionul SCN^- formând complecşi stabili cu Fe^{3+}, sau acidul azotic şi apa oxigenată care îl distrug (oxidare).

8) Cianura de potasiu — KCN — precipită, cu sărurile ferice cianura ferică brună-roşie; aceasta este solubilă în exces de cianură de potasiu, cu formare de fericianură de potasiu: $K_3[Fe(CN)_6]$.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + CN^-) = Fe(CN)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$Fe(CN)_3 + 3(K^+ + CN^-) = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

9) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — precipită un fosfat feric, galben, solubil în acizi minerali şi insolubil în acid acetic.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) \rightleftarrows FePO_4 + (H^+ + Cl^-) + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$S = 1{,}3 \cdot 10^{-22}$$

Pentru ca acidul mineral să nu disolve fosfatul feric format şi reacţia să devină totală, precipitarea se efectuează în prezenţa acetatului de sodiu.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) + (Na^+ + CH_3 \cdot COO^-) = FePO_4 +$$

$$CH_3 \cdot COOH + 3(Na^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

10) Acetatul de sodiu — $CH_3 . COONa$ — formează la rece, în soluţiile neutre ale combinaţiilor ferice, o coloraţie brună, datorită următorului ion complex: hexaacetatul dioltriferic:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3 . COO)_6 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]^+$$

Prin diluare şi la fierbere din soluţia brună, precipită tot fierul sub formă de acetat bazic:

$$\left(Fe_3 \begin{matrix}(CH_3 . COO)_6 \\ (OH)_2\end{matrix}\right) + Cl^- + 4H_2O \rightleftarrows 3CH_3 . COO . Fe(OH)_2 + 3CH_3 . COOH + (H^+ + Cl^-)$$

In prezenţa acizilor organici (tartric, citric, etc.) şi a alcoliilor polivalenţi (glicerină, zaharuri, etc.), precipitările cu alcalii nu au loc, deoarece ionul feric se găseşte fixat în combinaţii complexe, stabile, solubile.

11) Iodura de potasiu — KJ — în mediu acid reduce sărurile ferice, punând iod în libertate

$$2(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = J_2 + 2(K^+ + Cl^-) + 2(Fe^{2+} + 2Cl^-)$$

Sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+}, are $E_0 = 0{,}75$ V, iar sistemul I^0/I^- are $E_0 = 0{,}62$ V şi deaceea ionul Fe^{3+} oxidează ionul I^- la I^0.

12) Hexacianoferitul tetrapotasic (ferocianura de potasiu) — $K_4[Fe(CN)_6]$ — formează un precipitat albastru de ferocianură ferică numit albastrul de Berlin sau de Prusia.

$$4(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3\underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}}_{\text{lim. rec. } = 0{,}05\,\gamma\ Fe;\ \text{lim. dil. } = 1:10^6} = Fe[Fe(CN)_6]_3 + 12(K^+ + Cl^-)$$

Cobalt — Co

Numărul de ordine 27; greutatea atomică 58,94; valenţa 2+, 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de cobalt încălzite pe cărbune se reduc la metal cenuşiu, care poate fi separat de pe cărbune, printr'un magnet.

Perla de borax sau de fosfat, obţinută cu sărurile de cobalt, este albastră, atât în flacăra oxidantă, cât şi în cea reducătoare.

Reacţiile ionului. Sărurile cobaltului corespund la două stări de valenţă: săruri cobaltoase, în care există ionul bivalent Co^{2+} şi săruri cobaltice, în care cobaltul este trivalent Co^{3+}. Există însă o serie de combinaţii complexe, în care cobaltul se găseşte parţial sau integral disimulat.

In soluţie, ionul cel mai stabil este cationul cobaltos roz; ionul cobaltic este stabil numai în combinaţii complexe, având tonuri foarte variate de culori.

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită la rece, sau cu puţin reactiv, o sare bazică albastră, care prin fierbere, sau cu exces de reactiv, trece în hidroxid cobaltos, care este un precipitat roz-roşu.

$$(Co^{2+} + 2Cl^-) + (K^+ + OH^-) = Co\begin{matrix}Cl \\ OH\end{matrix} + (K^+ + Cl^-)$$

$$Co\begin{matrix}Cl \\ OH\end{matrix} + (K^+ + OH^-) = Co(OH)_2 + (K^+ + Cl^-)$$

$$S = 1{,}6 \cdot 10^{-18}$$

$Co(OH)_2$ precipită către $pH = 7{,}5$,

lim. rec. $= 15\ \gamma$ Co; lim. dil. $= 1 : 4 : 10^5$

Hidroxidul cobaltos se transformă în hidroxid cobaltic; reacţia decurge lent însă sub acţiunea aerului, mai repede sub acţiunea oxidanţilor.

$$\overset{2+}{2Co(OH)_2} + 2(K^+ + OH^-) + \underset{0}{Br_2} = \overset{3+}{2Co(OH)_3} + 2(K^+ + \underset{1-}{Br^-})$$

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită sarea albastră bazică de cobalt, care se disolvă în clorură de amoniu şi în exces de hidroxid de amoniu. Soluţiile roz se colorează la aer cu timpul, în galben murdar şi apoi trec încet la roşu, prin apariţia complecşilor amoniacali cobaltici.

$$Co(OH)_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-) + 4(NH_4^+ + OH^-) = \underbrace{[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-} + 6H_2O$$

$$2\underbrace{[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-} + {}^1/_2O_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-) = 2\underbrace{[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-} + H_2O + 2NH_3$$

Aceste soluţii complexe cobaltice sunt foarte stabile, astfel că hidroxizii alcalini nu mai formează niciun precipitat.

3) *Carbonaţii alcalini sau de amoniu* — Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ — precipită săruri bazice, cu compoziţie variabilă; acestea sunt solubile în exces de carbonat de amoniu.

$$2(Co^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = (HOCo)_2CO_3 + 2(2Na^+ + SO_4^{2-}) + CO_2$$

4) *Sulfura de amoniu* — $(NH_4)_2S$ — precipită sulfura de cobalt neagră CoS, către $pH = 3{,}5—4{,}8$.

$$(Co^{2+} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = CoS + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$S = 3{,}1 \cdot 10^{-23};\ \text{lim. rec.} = 0{,}5\,\gamma\,Co;\ \text{lim. dil.} = 1{,}2 \cdot 10^6$$

Această sulfură este insolubilă în acid acetic şi clorhidric şi solubilă în acid azotic concentrat şi în amestecul: $(3HCl + 1HNO_3)$.

$$3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O + 3S$$

5) *Cianura de potasiu* — KCN— formează, în soluţiile neutre de sare de cobalt, un precipitat roşu-brun de cianură de cobalt: $Co(CN)_2$.

$$(Co^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + CN^-) = Co(CN)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Precipitatul se disolvă la rece în exces de reactiv, formându-se hexacianocobaltitul tetrapotasic sau cobaltocianura de potasiu:

$$Co(CN)_2 + 4(K^+ + CN^-) = \underbrace{4K^+ + [Co)CN)_6]^{4-}}$$

acesta este solubil în apă, formând o soluţie de culoare brună. Dacă se încălzeşte această soluţie în aer, complexul se descompune, cobaltul se oxidează şi se obţine hexacianocobaltiatul tripotasic sau cobalticianura de potasiu care este

deasemenea, solubilă în apă, dând soluţii de culoare galbenă deschisă. Această oxidare se explică prin următoarele reacţii intermediare:

$$\begin{matrix} Co(CN)_2 \\ \\ Co(CN)_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} (CN)_2Co-O \\ \quad | \\ (CN)_2Co-O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (CN)_2Co-O \\ \quad | \\ (CN)_2Co-O \end{matrix} + \begin{matrix} KCN \\ \\ KCN \end{matrix} + H_2O = 2Co(CN)_3 + 2KOH + {}^1/_2O_2$$

$$Co(CN)_3 + 3(K^+ + CN^-) = \underbrace{3K^+ + [Co(CN)_6]^{3-}}$$

Oxidarea se poate face şi cu clor sau brom

$$2\ \underbrace{4K^+ + [Co(CN)_6]^{4-}} + Cl_2 = 2\ \underbrace{3K^+ + [Co(CN)_6]^{3-}} + 2(K^+ + Cl^-)$$

Spre deosebire de cobaltocianură, cobalticianura de potasiu este foarte stabilă.

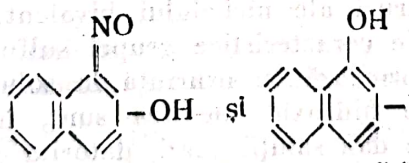
6) Tiocianatul de amoniu (sulfocianura de amoniu) — NH_4SCN — adăugată în cantitate mai mare la sărurile de cobalt, determină schimbarea culorii roz în albastru; culoarea se datoreşte formării complexului tetrarodanocobaltoatului de amoniu (reacţia lui Vogel).

$$(Co^{2+} + 2Cl^-) + 4(NH_4^+ + SCN^-) = \underbrace{2NH_4^+ + [Co(SCN)_4]^{2-}} + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

lim. rec. = 0.05 γ Co în 5 ml soluţie.

Combinaţia fiind mai solubilă în alcool amilic şi eter decât în apă, reacţia se sensibilizează agitând cu acest amestec, care se colorează în albastru frumos. Pe lângă acest rol amestecul de alcool amilic sau eter are acţiunea de a regresa disociaţia complexului $[Co(SCN)_4]^{2-}$, deoarece alcoolii şi solvenţii organici au constanta dielectrică mai mică decât apă. Reacţia se sensibilizează mult, din acelaş motiv, dacă în soluţia în apă se adaugă acetonă sau alcool etilic.

7) α nitroso β naftolul



α nitroso β naftol şi β nitroso α naftol — *β nitroso α naftolul*

(M. Ilinski). O soluţie neutră sau slab acidă a unei sări de cobalt dă cu soluţia acetică a acestor reactivi (1 g reactiv în 50 ml acid acetic glacial şi apă până la 100 ml), un precipitat roşu-brun (complex intern). Lim. rec. = 0,05 γ Co; lim. dil. = $1:10^6$.

8) Tetratiocianatomercuriatul de amoniu — $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ şi o sare de zinc dă reacţia lui Corenman (1933), utilizată şi pentru identificarea zincului. Aceasta este o reacţie sensibilă specifică. Se execută pe o lamă de microscop. Se formează cristale albastre cu compoziţia:

$$Co\,[Hg(SCN)_4] \cdot Zn\,[Hg(SCN)_4]$$

lim. rec. = 0,1 γ Co; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^5$

9) Acidul rubeanic $\begin{matrix} S=C-NH_2 \\ | \\ S=C-NH_2 \end{matrix}$ este un reactiv utilizat şi la nichel şi la cupru, cu care dă precipitate specifice, colorate. Cu sărurile de cobalt, pe hârtie de filtru, se produce o pată brună roşie. Reactivul este solubilizat în alcool; lim. rec. = 0,05 γ Co; lim. dil. = $1:10^6$.

10) Nitritul de potasiu — KNO_2 — produce cu sărurile de cobalt, în soluţie acetică, un precipitat cristalin galben. Se formează hexanitrocobaltiatul tripotasic: $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Mecanismul reacţiei s'a studiat la potasiu, reacţia reuşind şi la identificarea acestui element. Cu ajutorul acestei reacţii se poate separa cantitativ cobaltul de nichel.

11) Cianatul de potasiu — KNCO —, adăugat în stare solidă la soluţia neutră a unei sări de cobalt bivalent, formează un complex solubil de culoare albastră: $K_2[(NCO)_4]$, care, la diluare, dispare, complexul desfăcându-se.

$$K_2[Co(NCO)_4] \rightleftarrows Co(NCO)_2 + 2KNCO$$

Pentru a se micşora disocierea, se adaugă un solvent cu constanta dielectrică mică, de exemplu alcool amilic, care se separă de soluţia apoasă plutind deasupra, sau se adaugă un volum egal de acetonă, când soluţia omogenă se colorează albastru intens în întreaga soluţie.

Nichel — Ni

Numărul de ordine 28; greutatea atomică 58,69; valenţa 2+, 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de nichel, încălzite pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, sunt reduse la nichel metalic care se prezintă sub formă de fluturaşi albi strălucitori, care pot fi separaţi cu un magnet.

Perla de borax sau de fosfor este brună în flacăra oxidantă şi cenuşie în flacăra reducătoare datorită nichelului metalic.

Reacţiile ionului. Combinaţiile stabile ale nichelului aflate în soluţii apoase, sunt cele ale ionului bivalent, indiferent dacă sunt simple sau complexe. Ionul trivalent de nichel se găseşte în puţine combinaţii.

Cele mai multe săruri ale nichelului bivalent sunt solubile în apă; greu solubile sunt combinaţiile caracteristice grupei sulfurii de amoniu şi multe alte săruri bazice care se formează cu uşurinţă în soluţii apoase, în prezenţa unei cantităţi insuficiente de hidroxid; acestea sunt, în general, precipitate verzi amorfe. Sărurile solubile dau soluţii verzi, datorită existenţei în soluţii a ionului hidratat de nichel (hexahidroxonichelos) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Sărurile anhidre sunt galbene.

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită hidroxidul nichelos verde, insolubil în exces de reactiv şi uşor solubil în acizi: $S = 8{,}7 \cdot 10^{-19}$.

$$(Ni^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Ni(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Hidroxidul nichelos — $Ni(OH)_2$ — precipită către $pH = 7{,}2$; lim. rec. = 300 γNi; lim. dil. = $1 : 3 \cdot 10^6$.

In prezenţa oxidanţilor puternici (Cl, Br), hidroxidul nichelos se transformă în hidroxid nichelic negru.

$$2Ni(OH)_2 + HOCl + H_2O = 2Ni(OH)_3 + (H^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — când este adăugat în cantitate mică şi în absenţa sărurilor de amoniu, precipită o sare bazică verde, care, în exces de amoniac, se disolvă dând o culoare albastră, datorită existenţei în soluţie, a unei combinaţii solubile în amoniac: hidroxidul hexamminonichelos

$$(Ni^{2+} + 2Cl^-) + (NH_4^+ + OH^-) = NiClOH + (NH_4^+ + Cl^-)$$

$$NiClOH + 7(NH_4^+ + OH^-) = \underbrace{[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-} + (NH_4^+ + Cl^-) + 6H_2O$$

In prezenţa sărurilor de amoniu, nu se mai formează sarea bazică şi atunci hidroxidul de amoniu, formează ammina solubilă: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, clorura hexamminonicheloasă.

3) *Carbonatul de sodiu* — Na_2CO_3 — precipită carbonatul de nichel, verzui, gelatinos.

$$(Ni^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = NiCO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Dacă precipitarea sărurilor de nichel se face în prezenţa apei de brom sau de clor cu bicarbonat sau carbonat alcalin, în urma oxidării are loc separarea cantitativă a nichelului sub formă de hidroxid nichelic.

$$2(Ni^{2+} + 2Cl^-) + 6(Na^+ + HCO_3^-) + Br_2 = 2Ni(OH)_3 + 2(Na^+ + Br^-) + 6CO_2 + 4(Na^+ + Cl^-)$$

In aceleaşi condiţii sărurile cobaltice dau un carbonat cobaltic complex solubil, de culoare roz-verde. Această reacţie permite deci o separare comodă a ionilor de nichel şi cobalt, atunci când se găsesc împreună. In acest caz, nichelul se depune sub forma unui precipitat negru: $Ni(OH)_3$, iar soluţia colorată în roz arată prezenţa cobaltului.

4) *Carbonatul de amoniu* — $(NH_4)_2CO_3$ — formează deasemenea un carbonat bazic de nichel, care este însă solubil în exces de reactiv.

5) *Cianura de potasiu* — KCN — formează cu sărurile de nichel un precipitat verde deschis de cianură nicheloasă.

$$(Ni^{2+} 2Cl^-) + 2(K^+ + CN^-) = Ni(CN)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Precipitatul este uşor solubil în exces de reactiv, formându-se o sare complexă, solubilă, de culoare galbenă, tetracianonichelitul dipotasic.

$$Ni(CN)_2 + 2(K^+ + CN^-) = \underbrace{2K^+ + [Ni(CN)_4]^{2-}}$$

Dacă la aceasta se adaugă o soluţie de apă de clor şi hidroxid alcalin, sarea complexă se descompune şi nichelul este precipitat, după oxidare, ca hidroxid nichelic.

$$\underbrace{2K^+ + [Ni(CN)_4]^{2-}} + 4Cl_2 = (Ni^{2+} + 2Cl^-) + 4CNCl + 2(K^+ + Cl^-) \text{ (dismutaţie)}$$

$$(Ni^+ + 2Cl^-) + 2(Na^+ + OH^-) = Ni(OH)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2(Na^+ + OH^-) = 2Ni(OH)_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Acest complex spre deosebire de cel de zinc şi de mangan nu este descompus de sulfura de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

6) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — precipită sulfura de nichel neagră, insolubilă în acid clorhidric diluat, însă solubilă în acid azotic concentrat. Ea precipită către *p*H = 3,5:

$$(Ni^{2+} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = NiS + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$S = 3{,}0 \cdot 10^{-21}$$

lim. rec. = 0,5 γ Ni; lim. dil. = 1 : 1,2 . 10^7

$$3NiS + 8(H^+ + NO_3^-) = 3(Ni^{2+} + 2NO_3^-) + 3S + 2NO + 4H_2O$$

O parte din sulf este oxidat de HNO_3 până la acid sulfuric:

$$S + 2(H^+ + NO_3^-) = (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2NO$$

Sulfura de nichel trece foarte uşor în stare coloidală, obţinându-se soluţii brune. Prin neutralizarea cu acid acetic a acestor soluţii după îndepărtarea precipitatului de sulfură de nichel şi fierbere îndelungată, precipită sulfura de nichel coloidală, iar soluţia se decolorează.

Pentru a se evita solubilizarea sulfurii de nichel şi obţinerea acestor soluţii brune, se procedează în felul următor:

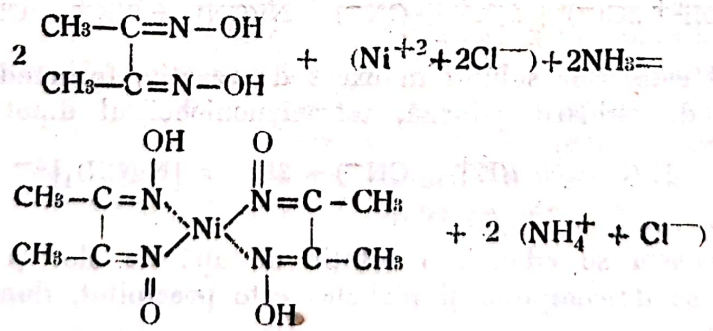
Se acidulează puţin soluţia cu acid clorhidric; se neutralizează cu amoniac, se adaugă puţină clorură de amoniu, se încălzeşte până la fierbere, apoi se introduce sulfură de amoniu incoloră, picătură cu picătură, agitând. După precipitarea integrală, se mai adaugă 0,5—1 ml sulfură de amoniu. Astfel obţinută, sulfura de nichel se filtrează uşor, soluţia fiind lipsită de nichel.

Sulfura de nichel se mai disolvă şi în amestecul $(3HCl + 1HNO_3)$:

$$3NiS + 6(H^+ + Cl^-) + 2(H^+ + NO_3^-) = 3(Ni^{2+} + 2Cl^-) + 2NO + 4H_2O + 3S$$

7) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — formează fosfatul de nichel, un precipitat verde, solubil în acizi minerali şi în acid acetic.

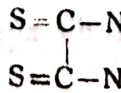
8) Dimetilglioxima (reactivul lui Ciugaev) formează un precipitat complex roşu. Dacă la soluţia unei sări de nichel se adaugă amoniac până la reacţie slab alcalină şi apoi 1—2 ml dintr'o soluţie alcoolică 1% de dimetelglioximă, se separă un precipitat cristalin, mătăsos, roşu:



Precipitatul este un complex intern. El este sarea de nichel cea mai greu solubilă.

Lem. rec. = 0,16 γ Ni; lim. dil. = 1 : 3. 10^5.

Ionul Ni^{2+} formează cu o serie întreagă de oxime precipitate de culoare roşie (benzildioxima, ciclohexandioxima, etc.).

9) Acidul rubeanic  , produce în soluţia unei sări de

nichel, la care s'a tamponat aciditatea liberă cu o picătură de acetat de sodiu, o pată albastră, când reacţia se execută pe o hârtie de filtru.

lim. rec. = 0,05 γ Ni; lim. dil. = 1.10^6

10) Molibdatul de amoniu — $(NH_4)_2MoO_4$ — cu o picătură dintr'o soluţie de sare de nichel, pe o lamă de microscop, formează cristali cubici, incolori. Cobaltul nu dă reacţia, astfel că nichelul poate fi identificat în prezenţa lui. Lim. rec. = 10 γ Ni: lim. dil. = $1 : 5.10^3$.

CAPITOLUL XIII

GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT

Această grupă cuprinde foarte multe elemente care fac parte din toate grupele sistemului periodic. Printre altele, ele au proprietatea de a forma cu ionul de sulf sulfuri insolubile în mediu acid, deci în prezenţă de ioni de hidrogen. Elementele din această grupă au valenţă variabilă dela 1 la 8. Puţine dintre ele formează o singură serie de ioni (exemplu cadmiu). Aproape toate formează ioni de valenţă diferită. Dintre aceşti ioni, cei de valenţă inferioară sunt deobicei cationi, iar cei în forma superioară de valenţă sunt anioni. In multe cazuri, hidroxizii au caracter amfoter, cationul fiind stabil în mediu acid, iar anionul în mediu alcalin. Unele combinaţii ale acestor elemente sunt solubile ca azotaţi, alţii ca cloruri sau ca sulfaţi.

Posibilitatea de a se forma o sulfură în mediu acid este datorită produsului de solubilitate mic al sulfurilor din această grupă, spre deosebire de cationii grupei sulfurii de amoniu, ale căror sulfuri nu se pot precipita în prezenţa ionilor de hidrogen (mediu acid), pentrucă produsul de solubilitate al sulfurilor elementelor din grupa sulfurii de amoniu are o valoare mai mare; ionii de hidrogen prezenţi scad puternic gradul de disociere al hidrogenului sulfurat (H_2S), astfel încât ionii sulf S^{2-} rămân în concentraţie prea mică şi nu mai pot determina o formare de sulfură (nu ajung valoarea cerută de produsul de solubilitate al sulfurilor respective).

In prezenţa alcaliilor, sulfurilor şi polisulfurilor alcaline, o parte din sulfurile grupei hidrogenului sulfurat funcţionează ca sulfoacizi respectiv oxisulfoacizi, formând sulfosăruri sau oxisulfosăruri care sunt combinaţii solubile. Această proprietate subdivide grupa hidrogenului sulfurat în două subgrupe: grupa sulfobazelor care cuprinde sulfuri insolubile şi grupa sulfoacizilor care cuprinde sulfuri solubile în medii bazice. O altă proprietate care permite o nouă grupare a unora dintre elemente, este formarea de cloruri greu solubile. Datorită acestui criteriu argintul, mercurul monovalent şi plumbul se consideră într'o grupă specială în care reactivul de grupă este tocmai ionul clor (Cl^-).

Elementele care vor fi studiate în această grupă, după sistematizarea în tabloul periodic, sunt cele cuprinse în tab. 14.

Tabela 14

Elementele din grupa hidrogenului sulfurat

Grupa sistemului periodic	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VIII.
Elementele ..	Cu Ag Au	Cd Hg	Tl	Ge Sn Pb	As Sb Bi V	Mo W Se Te	Ru Rh Pd Os Ir Pt

Numărul de ordine 29; greutatea atomică 63,57; valenţa 1+, 2+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile volatile de cupru colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz, în albastru sau verde (mai ales halogenurile).

Incălzite pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, sărurile de cupru lasă un rest spongios roşu, de cupru metalic.

In flacăra oxidantă perla de cupru este galbenă la cald, verde la rece în concentraţie mare şi albastră la o concentraţie mică. In flacăra reducătoare se decolorează în prezenţă de puţin cupru. In prezenţa unor cantităţi mari de cupru, perla se colorează în roşu, datorită separării cuprului metalic. Această reducere în perlă se efectuează mai uşor dacă perla din flacăra oxidantă, verde sau albastră, se atinge cu o urmă de staniu sau sare de staniu, se încălzeşte mai departe în flacăra oxidantă, până la disolvarea sării de staniu, apoi se introduce perla în flacăra reducătoare. Prin răcire, perla devine roşie transparentă.

Reacţiile ionului. Cuprul, metal greu din grupa întâi a sistemului periodic, formează două serii de combinaţii: cuproase, în care se găseşte ionul de cupru monovalent Cu^+, şi săruri cuprice, în care se găseşte ionul de cupru bivalent Cu^{2+}. Sărurile cuproase sunt aproape incolore, iar cele bivalente sunt colorate în albastru sau verde. In soluţia apoasă, datorită unei treceri relativ uşoare dintr'o formă de valenţă în cealaltă, există următorul echilibru:

$$Cu^{2+} + Cu \rightleftarrows 2Cu^+$$

ceeace arată că în soluţie apoasă sunt prezenţi ambii ioni. Sărurile cuprice, în prezenţa cuprului metalic, trec în săruri cuproase, iar sărurile cuproase se transformă în săruri cuprice cu separare de metal. In soluţii apoase, echilibrul are loc mai mult dela dreapta la stânga, deaceea din soluţie cristalizează mai ales sărurile cuprice. Pentru a se forma săruri cuproase, trebue ca în soluţie să fie un mediu reducător, căci sărurile cuproase trec uşor în săruri cuprice chiar la aer.

In soluţie, sărurile cuprice sunt albastre. Această culoare este datorită complexului tetrahidroxocupric: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; prin deshidratare toate sărurile cuprice pierd complect apa şi se decolorează.

Sărurile cuproase sunt mai greu solubile, pe când sărurile cuprice sunt solubile. Atât ionul cupros cât şi ionul cupric au tendinţa accentuată (metal slab electropozitiv) de a forma ioni complecşi.

Sărurile cuproase.

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită la rece, hidroxidul cupros de culoare galbenă, care este insolubil în exces de reactiv. Precipitarea are loc către $pH = 3$.

$$(Cu^+ + Cl^-) + (K^+ + OH^-) = CuOH + (K^+ + Cl^-)$$

La fierbere, prin pierdere de apă, se transformă în oxidul cupros roşu.

$$2CuOH = Cu_2O + H_2O$$

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — nu formează cu soluţiile sărurilor cuproase, niciun precipitat, deoarece se formează o combinaţie complexă solubilă, incoloră, care este o ammină. Soluţia se colorează repede în albastru, din cauza procesului de oxidare a ionului cupros.

Scanned with OKEN Scanner

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — determină precipitarea unei sulfuri cuproase de culoare albăstruie-neagră.

$$2(Cu^+ + Cl^-) + (2H^+ + S^{2-}) = Cu_2S + 2(H^+ + Cl^-)$$

Sulfura cuproasă este solubilă, la fierbere în acid azotic diluat.

4) Cianura de potasiu — KCN — formează cu soluţiile sărurilor cuproase un precipitat alb de cianură cuproasă.

$$(Cu^+ + Cl^-) + (K^+ + CN^-) = CuCN + (K^+ + Cl^-)$$

Cianura cuproasă este solubilă în exces de reactiv, formând combinaţia complexă tetracuprocianura de potasiu, incoloră.

$$CuCN + 3(K^+ + CN^-) = 3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}$$

Soluţia conţine cationi complecşi cuproşi, iar combinaţia este stabilă faţă de hidroxizi alcalini şi hidrogenul sulfurat. Trecând un curent de hidrogen sulfurat în soluţie, nu se obţine niciun precipitat.

5) Oxidul de carbon — CO — este absorbit de soluţia acidă de clorură cuproasă formând o combinaţie de adiţie.

$$CuCl + CO + 2H_2O \rightleftarrows ClCu \,.\, CO \,.\, 2H_2O$$

Poziţia echilibrului în această reacţie reversibilă depinde pentru o anumită temperatură de presiunea oxidului de carbon în contact cu soluţia. Această reacţie este întrebuinţată în analiza gazelor. Combinaţia formată este destul de stabilă la rece; la cald se descompune în oxid de carbon şi clorură cuproasă.

6. p-*Dimetilaminobenzilidenrodanina,* $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CO-NH-CS)$, este

un reactiv specific şi foarte sensibil pentru unele metale monovalente (Cu^+, Hg_2^{2+} Au^+, Ag^+). Reacţia se face pe o placă de porţelan cu adâncituri; la soluţia ce conţine Cu^+ se adaugă un cristal de Na_2SO_3 (pentru a menţine cuprul în forma monovalentă), apoi se adaugă o picătură din reactiv (sol. saturată în alcool). Se formează un precipitat roş, înlocuindu-se hidrogenul dela azot cu metalul monovalent.

$$\text{lim. rec.} = 0{,}62\ \gamma\ Cu^+;\ \text{lim dil.} = 1 : 8 \,.\, 10^4$$

Sărurile cuprice:

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită la rece ionul cupric ca hidroxid cupric albastru, care precipită către $pH = 5$.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + OH^-) = Cu(OH)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

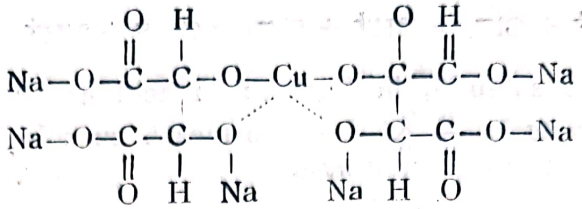
Prin fierbere, se transformă în oxid cupric, care este un precipitat negru.

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

$$S = 1{,}0 \,.\, 10^{-18};\ \text{lim. rec.} = 80\ \gamma\ Cu;\ \text{lim. dil.} = 1 : 5 \,.\, 10^4$$

In prezenţa acidului tartric, citric şi altor mulţi oxiderivaţi organici,

hidroxidul alcalin nu precipită cuprul, însă soluţia se colorează în albastru intens. Se formează probabil complecşi interni, de forma:



Dacă se tratează soluţiile alcaline cu medii reducătoare, ca: glucoză, aldehide, acid arsenios, etc., se obţine hidroxidul cupros galben, care prin fierbere, trece în oxid cupros roşu. O soluţie alcalină de sulfat de cupru care conţine şi acid tartric, se numeşte soluţia Fehling.

Soluţia Fehling se prepară astfel: Soluţia I: Se disolvă 34,639 g sulfat de cupru cristalizat în 500 ml de apă; soluţia II: 175 g sare Seignette şi 52 g NaOH se disolvă în 500 ml apă. Soluţiile se păstrează separat şi se amestecă în volume egale în momentul întrebuinţării. Soluţia Fehling este un reactiv pentru punerea în evidenţă a grupărilor reducătoare în analiza organică.

Hidroxidul cupric se mai disolvă şi în amoniac, deasemenea cu o culoare albastră, formând tetramoniacohidroxidul cupric (numit încă hidroxidul tetramminei cuprice):

$$\underbrace{[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-}$$

Această soluţie poartă numele de reactivul Schweitzer şi se întrebuinţează la disolvarea celulozei.

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — în soluţie foarte diluată adăugat la soluţia sulfatului de cupru, dă un precipitat pulverulent verde, de sulfat bazic de cupru.

$$2(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(NH_4^+ + OH^-) = (HO)_2Cu_2SO_4 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

Această sare bazică se disolvă, extrem de uşor în exces de amoniac, formând o soluţie albastră azurie, datorită amminei cuprice prezente în soluţie.

$$(HO)_2Cu_2SO_4 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + 6(NH_4^+ + OH^-) = \underbrace{2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}} + 8H_2O$$

lim. rec. = 40 γ Cu; lim. dil. = $1:1{,}5:10^5$

Această combinaţie este descompusă de cianura de potasiu şi transformată în cuprocianură de potasiu, soluţia decolorându-se:

$$\underbrace{3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}}$$

$$\underbrace{2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}} + 9(K^+ + CN^-) + H_2O = 2\ \underbrace{3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}}$$

$$(2K^+ + SO_4^{2-}) + (K^+ + CNO^-) + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + 6NH_3$$

3) *Carbonatul de sodiu* — Na_2CO_3 — precipită cu soluţiile cuprice un carbonat bazic, care este un precipitat pulverulent, verde deschis: $(HO)_2Cu_2CO_3$.

Carbonatul de amoniu precipită aceeaşi combinaţie, care este însă solubilă în exces de reactiv cu formarea unei tetraammine:

$$\underbrace{[Cu(NH_3)_4]^{2+} + CO_3^{2-}}$$

4) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită sulfura de cupru, neagră.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-}) = CuS + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

$S = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$; lim. rec. = 1 γ Cu; lim. dil. = $1 : 5 \cdot 10^6$

Această sulfură este insolubilă în acid clorhidric şi sulfuric diluat, dar se disolvă în acid azotic diluat la cald. Ea se mai disolvă uşor în cianură de potasiu, când se formează cuprocianura de potasiu.

5) Iodura de potasiu — KJ — formează cu sărurile cuprice o iodură cuprică neagră, care se descompune imediat, cu formare de iodură cuproasă albă şi iod liber (dismutaţie).

$$(Cu^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = CuJ_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$2CuJ_2 = 2CuJ + J_2$$

6) Cianura de potasiu — KCN — formează, în cantităţi mici, un precipitat galben de cianură cuprică.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + CN^-) = Cu(CN)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

Precipitatul galben devine alb, datorită dismutaţiei cianurii cuprice în cianură cuproasă şi dician.

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$

Adăugând exces de cianură de potasiu, cianura cuproasă se disolvă şi se formează tetracianocupritul tripotasic (cuprocianura de potasiu).

$$CuCN + 3(K^+ + CN^-) = \underbrace{3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}}$$

7) Tiocianatul de potasiu (sulfocianura de potasiu) — KSCN. — Adăugând sulfocianură de potasiu la soluţia unei sări cuprice, se obţine un precipitat negru de sulfocianură cuprică.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + SCN^-) = Cu(SCN)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

Acest precipitat se transformă, cu timpul, în sulfocianură cuproasă albă şi ditiocian (dirodan) (reacţie de dismutaţie).

$$2Cu(SCN)_2 = 2CuSCN + (SCN)_2$$

Sulfocianura cuproasă se formează imediat, prin adăugarea anhidridei sulfuroase în soluţie, ca reducător.

$$2Cu(SCN)_2 + (2H^+ + SO_4^{2-}) + H_2O = 2CuSCN + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + SCN^-)$$

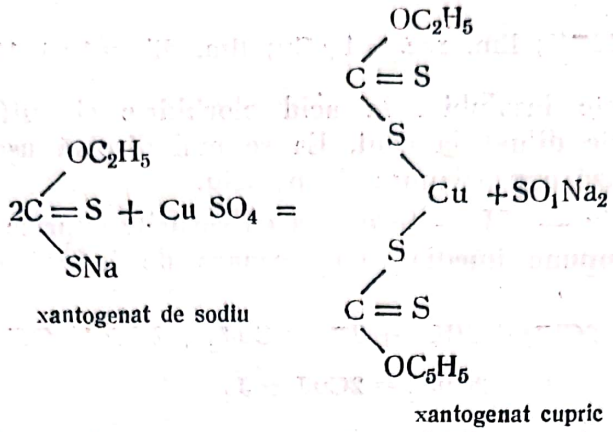
Sulfocianura cuproasă este greu solubilă în apă, în acid clorihdric şi sulfuric diluat.

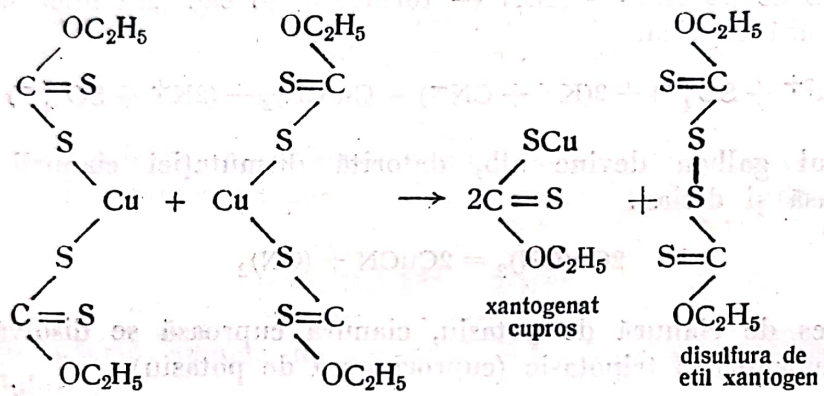
8) Hexacianoferitul tetrapotasic (ferocianura de potasiu) — $K_4[Fe(CN)_6]$ — Soluţiile neutre sau acide formează cu ferocianura de potasiu un precipitat roşu brun de ferocianură cuprică.

$$\underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} + 2(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2(2K^+ + SO_4^{2-})$$

lim. rec. 10 γ Cu; lim. dil. = $1 : 1 \cdot 10^7$

9) Xantogenaţii alcalini, formează cu sărurile cuprice un precipitat brun, xantogenatul cupric, care se reduce la xantogenat cupros precipitat galben.





Xantogenatul alcalin se prepară amestecând sulfura de carbon cu etilat de sodiu.

$$CS_2 + C_2H_5ONa + CS(OC_2H_5)(SNa)$$

10) Reacţia cu piridină — (G. Spacu). — Adăugând la soluţia unei sări de cupru piridină până la obţinerea unei coloraţii albastre, apoi câteva picături de sulfocianură alcalină, se obţine un precipitat verde-mazăre, datorită formării unei ammine cu piridină, S = $2{,}46 \cdot 10^{-9}$.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2Py + 2(K^+ + SCN^-) = [CuPy_2(SCN)_2] + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

Sulfocianura dipiridinocuprică se disolvă în acizi. Lim. dil. = $1:3 \cdot 10^5$.

Dacă se pune cloroform şi se agită, acesta se colorează în verde datorită disolvării complexului; limita de diluţie devine $1:8 \cdot 10^5$.

11) Tetratiocianatomercuriatul de amoniu — $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, cu o sare de cupru, în soluţie acidulată cu acid sulfuric, produce un precipitat de culoare brună verde: $Cu[Hg(SCN)_4]$.

Reactivul, cu o sare solubilă de zinc, formează un precipitat alb: $Zn[Hg(SCN)_4]$, care se va colora în violet, cu atât mai intens cu cât este mai mult cupru. Dacă este mult cupru, precipitatul este negru-violet. Compoziţia precipitatului este: $Cu[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$.

Reacţia este specifică şi sensibilă. Lim. rec. = 0,1 γ Cu; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^5$.

Reactivul se prepară disolvând 8 g clorură mercurică şi 9 g sulfocianură de amoniu în 100 ml apă.

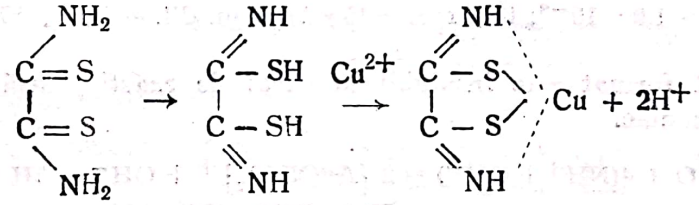
12) *Accelerarea catalitică a reducerii ionului tiosulfatoferic,* este o reacţie tip catalitică; fierul trivalent, cu ionii tiosulfat, dă în primul moment o combinaţie complexe violetă, în care se află anionul $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ violet, destul de stabil, acesta este oxidat lent de ionii Fe^{3+} la tetrationat.

$$\underbrace{Na^+ + [Fe(S_2O_3)_2]}_{(K^+ + Cl^-)} + (Fe^{3+} + 3Cl^-) = (Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}) + (Fe^{2+} + 2Cl^-) +$$

Ionii de cupru accelerează această reacţie. Dacă se adaugă un indicator pentru ionii ferici, de exemplu SCN^- care dă cunoscuta combinaţie roşie $Fe(SCN)_3$, în prezenţa ionului Cu^{2+}, decolorarea are loc rapid, proporţional cu cantitatea de ioni Cu^{2+}; fierul, reducându-se la fier bivalent, (de către $S_2O_3^{2-}$) şi dispare coloraţia produsă de SCN^- cu Fe^{3+}.

Reacţia se face în paralel: pe o placă de porţelan se pun alături: o picătură din soluţia de cupru bivalent şi o picătură de apă pură; se adaugă, la ambele, câte o picătură dintr'o soluţie de $Fe(SCN)_3$, apoi câte trei picături dintr'o soluţie 0,1 n de $Na_2S_2O_3$. Proba fără cupru se decolorează după circa 1,5 min, iar cealaltă imediat dacă conţine cel puţin 1 γ Cu^{2+}. Lim. rec. = 0,02 γ Cu^{2+}; lim. dil. = $1:2,\ 5.10^6$.

13) *Acidul rubeanic* — $\begin{matrix} S= & C-NH_2 \\ & | \\ S= & C-NH_2 \end{matrix}$ produce cu sărurile de cupru un precipitat negru verzui de rubeanat de cupru. Acidul rubeanic suferă o tautomerizare, trecând în forma imino:



Reacţia serveşte ca un exemplu de separare pe hârtia de filtru, bazat pe difuziune şi capilaritate. Ea permite identificarea celor trei metale cari reacţionează cu reactivul şi anume Cu^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+}, când sunt toate prezente.

Reacţia se execută astfel: se impregnează hârtia cu soluţia de reactiv, apoi se adaugă o picătură din soluţia celor trei metale, acidulată cu acid acetic. La centru se formează rubeanatul de cupru, negru-verzui, cel mai greu solubil; rubeanatul de cobalt difuzează, formând în jurul celui de cupru un inel brun, iar cel de nichel, mai departe, un inel albastru violet.

Lim. rec. = 0,006 γ Cu^{2+} când e singur (lim. dil. = $1:2,5.10^6$), sau 0,05 γ Cu^{+2} în prezenţă de 20 000 ori mai mult Ni^{2+} (lim. dil. = $1:10^6$) şi 0,25 γ Cu^{2+} în prezenţa de 2 000 ori mai mult Co^{2+} în soluţie acetică (lim. dil. = $1:2.10^5$).

14) *Nitritul de potasiu şi azotatul de plumb,* adăugaţi pe o lamă de microscop la o picătură dintr'o soluţie de Cu^{2+}, produc, prin evaporare lentă, cristale cubice brune, cu compoziţia: $[Cu(NO_2)_6]^{Pb}_{K_2}$ hexanitrocupriatul de plumb şi potasiu. Reacţia serveşte la identificarea la microscop a potasiului sau plumbului.

Argintul — Ag

Număr de ordine 47; greutate atomică 107,880; valenţa 1+, 2+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzind pe cărbune un amestec format din săruri de argint şi carbonat alcalin, se obţine un grăunte metalic strălucitor de Ag (datorită uşurinţei de reducere a oxidului metalic Ag_2O); grăuntele ductil este alb şi solubil în acid azotic diluat.

Perla de argint, în flacăra reducătoare, este cenuşie datorită argintului metalic separat.

Reacţiile ionului. Argintul, element din subgrupa întâi a sistemului periodic, posedă două forme de valenţă. Sărurile normale sunt corespunzătoare ionului monovalent, foarte rar se găsesc săruri bivalente ale ionului Ag^{2+}. Argintul formează săruri normale, dar şi foarte numeroase combinaţii complexe de mare stabilitate, având, în general, indicele de coordinare 2. In majoritatea cazurilor, sărurile de argint sunt albe sau slab colorate în galben, în cazul când anionul nu este colorat. Dintre combinaţiile argintului, puţine sunt solubile în apă (azotatul, percloratul, cloratul şi fluorura). Restul sărurilor de argint cum sunt acetatul şi sulfatul au solubilitate scăzută în apă. Multe dintre combinaţiile argintului au proprietatea comună de a se colora în cenuşiu, la lumina soarelui, datorită unui proces de reducere (reacţie fotochimică).

1) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH — precipită oxidul de argint datorită instabilităţii hidroxidului de argint; această proprietate este caracteristică hidroxizilor metalelor nobile.

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + 2(K^+ + OH^-) = Ag_2O + H_2O + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$S = 1{,}9 \cdot 10^{-8}$; lim. rec. = 15 γ Ag; lim. dil. = $1 : 4 \cdot 10^5$.

Oxidul de argint format este insolubil în exces de reactiv, însă este solubil în acid azotic şi amoniac.

$$Ag_2O + 4(NH_4^+ + OH^-) = \underline{2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-} + 3H_2O$$

Dacă această soluţie este lăsată să stea, ammina solubilă se descompune în amidură de argint explozibilă.

$$\underline{2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-} = Ag_2NH + 3NH_3 + 2H_2O$$

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — adăugat la o soluţie neutră de sare de argint, cu multă grijă, formează la primele picături un precipitat alb, care devine brun foarte repede trecând în Ag_2O; în prezenţa unui exces de amoniac, precipitatul se disolvă formând hidroxidul diamoniacoargentic.

$$\underline{[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-}$$

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — precipită carbonatul de argint alb, care prin fierbere se descompune în oxid de argint brun.

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = Ag_2CO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

$S = 8{,}2 \cdot 10^{-12}$

Scanned with OKEN Scanner

4) Carbonatul de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — dă acelaşi precipitat, care însă este solubil în exces de reactiv, formând cationi amoniacoargentici.

5) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — dă cu soluţiile neutre de sare de argint un precipitat galben de fosfat terţiar de argint.

$$3(Ag^+ + NO_3^-) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) \rightleftarrows Ag_3PO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-) + (H^+ + NO_3^-)$$

Fosfatul de argint se disolvă în acizi minerali, în sensul reacţiei dela dreapta spre stânga. El se disolvă deasemenea în amoniac, cu formare de cationi amoniacoargentici: $[Ag(NH_3)_2]^+$.

6) Acidul clorhidric — HCl — precipită, în soluţiile neutre şi acide, clorura de argint: aceasta este un precipitat alb brânzos, care se depune în soluţiile concentrate sau care formează soluţii coloidale, în cele diluate.

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) = AgCl + (H^+ + NO_3^-)$$

$S = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; lim. rec. = 0,01 γ Ag; lim. dil. = $1 : 5 \cdot 10^5$

Clorura de argint se disolvă în diferiţi reactivi, formând combinaţii complexe solubile.

a) In clorura de potasiu (mai greu);

$$AgCl + (K^+ + Cl^-) = \underbrace{K^+ + [AgCl_2]^-}$$

b) In cianură de potasiu se disolvă foarte uşor;

$$AgCl + 2(K^+ + CN^-) = \underbrace{K^+ + [Ag(CN)_2]^-} + (K^+ + Cl^-)$$

c) In sulfocianură de potasiu:

$$AgCl + 2(K^+ + SCN^-) = \underbrace{K^+ + [Ag(SCN)_2]^-} + (K^+ + Cl^-)$$

d) In tiosulfat de sodiu:

$$AgCl + 2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) = \underbrace{3Na^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} + (Na^+ + Cl^-)$$

e) In amoniac:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Topind carbonatul de sodiu împreună cu clorură de argint, aceasta se reduce la argint metalic.

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2$$

7) Hidrogenul sulfurat şi sulfura de amoniu — H_2S şi $(NH_4)_2S$ — precipită, cu soluţiile sărurilor de argint, un precipitat negru de sulfură de argint.

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + (2H^+ + S^{2-}) = Ag_2S + 2(H^+ + NO_3^-)$$

$S = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$; lim. rec. = 1 γ Ag; lim. dil. = $1 : 5 \cdot 10^6$

Sulfura de argint este insolubilă în exces de reactiv şi în amoniac, dar este solubilă în acid azotic la cald.

8) Reacţii de reducere. Zincul metalic — Zn — precipită argintul metalic spongios din soluţiile sărurilor de argint.

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + Zn = 2Ag + (Zn^{+2} + 2NO_3^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

9) Sulfatul feros — $FeSO_4$ — reduce încet la rece şi repede la cald — sărurile de argint, la argint metalic cenuşiu.

$$3(Ag^+ + NO_3^-) + 3(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) = 3Ag + (Fe^{3+} + 3NO_3^-) + (2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-})$$

10) Aldehida formică — HCHO — adăugată unei soluţii amoniacale de azotat de argint, şi, încălzind eprubete într'o baie de apă, formează, pe pereţi, oglinda de argint, ionul argint fiind redus la argint metalic, iar aldehida formică oxidându-se la acid formic.

$$2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- + HCHO = 2Ag + 3NH_3 + HCOONH_4 + H_2O$$

11) Reacţia cu — $Mn(NO_3)_2$ — în mediu alcalin (N. Tananaev şi I. Tananaev). In mediu alcalin ionul Mn^{2+} este oxidat la Mn^{4+} de către ionul Ag^+ care se reduce la Ag metalic negru; în soluţie se formează un precipitat de MnO_2 brun.

$$(Mn^{2+} + 2OH^-) + 2(Ag^+ + OH^-) = MnO_2 + 2Ag + 2H_2O$$

Reacţia este foarte sensibilă fiind dată chiar şi de către AgCl care prin solubilizare aduce în soluţie suficient de mulţi ioni de Ag^+ pentru ca reacţia să aibă loc. Lim. rec. = 2 γ Ag; lim. dil. = $1:2,5 \cdot 10^4$.

Soluţia care conţine Ag^+ se alcalinizează cu NaOH, apoi se tratează cu 3—4 picături din soluţia de $Mn(NO_3)_2$. Se obţine un precipitat negru brun. Reacţia se poate executa pe hârtie de filtru sau pe placă de porţelan, sau chiar pe lamă, de microscop.

12) *Sulfatul de monometilaminofenol* (metol) $(HO-C_6H_4-NHCH_3) \cdot H_2SO_4$, dă o reacţie foarte sensibilă (A. I. Velculescu).

Pe o hârtie de filtru, se pune o picătură din soluţia cu argint (se face un semn cu creionul în jurul picăturii) se usucă, se înmoaie într'o soluţie foarte diluată de bromură de potasiu. Se formează bromură de argint (Ag Br). Se spală bine excesul de bromură de potasiu. Se adaugă o picătură de reactiv (soluţie de metol în apă cu acid citric drept stabilizator; în momentul întrebuinţării se adaugă o soluţie diluată de nitrat de argint; aceasta constitue un revelator fotografic fizic).

Pe germenii de Ag metalic, rezultaţi din reducerea la lumină a AgBr, revelatorul depune mari cantităţi de argint: apare, astfel, o pată cenuşie până la negru. Reacţia este foarte sensibilă şi specifică:

lim. rec. = 0,005 γ Ag; lim. dil. $1:10^7$

13) Permanganatul de potasiu cu o sare solubilă manganoasă în soluţie puternic clorhidrică formează ioni bruni de mangan tetravalent:

$$2(K^+ + MnO^{4-}) + 3(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 20(H^+ + Cl^-) = 5(Mn^{4+} + 4Cl^-) +$$
$$+ (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + H^+ + SO_4^{2-}) + 8H_2O.$$

Clorura de argint catalizează reacţia redox (de dismutaţie) soluţia decolorându-se rapid.

$(Mn^{4+} + 4Cl^-) \xrightarrow{AgCl} (Mn^{2+} + 2Cl^-) + Cl_2$. Reacţia se execută pe o placă de porţelan: ea este sensibilă şi specifică. Lim. rec. = 1 γ Ag, lim. dil. = $1:5 \cdot 10^4$.

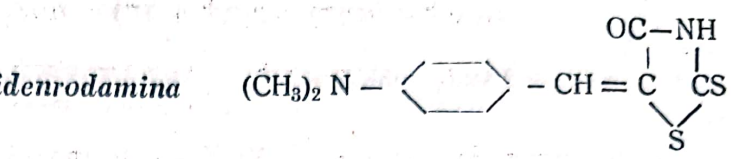
Tot o reacţie catalitică de oxidare a acidului clorhidric la clor elementar, este reacţia cu sărurile cerice care se reduc la sare de ceriu trivalent, incoloră:

$$2Ce^{4+} + 2Cl^- \rightarrow 2Ce^{3+} + Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia se execută pe placa de porţelan, cu martor în alb, deoarece cu timpul, şi fără argint, sărurile cerice se reduc. Lim. rec. = 0,05 γ Ag; lim. dil. = $1:10^6$.

14) p-dimetilaminobenzilidenrodamina



reactiv întâlnit la ionii monovalenţi Cu^+ şi Au^+, produce cu ionii Ag^+ un precipitat sau o coloraţie violetă (variază dela roşu la carmin). Sensibilitatea şi specificitatea sunt bune. Lim. rec. = 0,1 γ Ag, lim. dil. = $1{,}5:10^5$.

Aur — Au

Numărul de ordine 79; greutatea atomică 197,2; valenţa 1+ , 3+ .

Reacţii pe cale uscată. Toate combinaţiile aurului, încălzite pe cărbune, dau un grăunte galben de aur metalic, ductil şi solubil numai în amestecul ($3HCl + 1HNO_3$).

Reacţiile ionului. Aurul, ca şi cuprul, se găseşte în subgrupa întâi a sistemului periodic. El formează, deasemenea, două serii de săruri: săruri auroase, în care aurul este monovalent (Au^+); şi aurice în care există ionul de aur trivalent (Au^{3+}). Cum aurul este unul dintre cele mai nobile metale, forma stabilă a sărurilor este, mai ales, forma complexă. O altă proprietate este capacitatea de reducere, foarte accentuată, a ionilor, la aur metalic. Deaceea, pentru păstrarea soluţiilor, se cer medii lipsite de reducători. Mai instabili sunt ionii monovalenţi, care prin separare de aur metalic, trec în ioni trivalenţi (dismutaţie).

$$3Au^+ \rightarrow Au^{3+} + 2Au$$

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — adăugat picătură cu picătură la soluţia unei sări aurice, dă un precipitat voluminos, roşu-brun, de hidroxid auric, care se disolvă în exces de reactiv, formând un aurat de potasiu galben solubil.

$$(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + OH^-) = Au(OH)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$Au(OH)_3 + (K^+ + OH^-) = (K^+ + AuO_2^-) + 2H_2O$$

$$S = 1{,}0 \cdot 10^{-45}$$

Dacă se acidulează, treptat soluţia galbenă de aurat, se formează acidul auric $HAuO_2$, care este un precipitat roşu-brun; el se disolvă la adăugarea unui exces de acid azotic.

2) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, în soluţie azotică, ionii aurici, sub formă de sulfură aurică neagră.

$$2(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Au_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-)$$

Această sulfură de disolvă în amestecul ($3\,HCl + 1\,HNO_3$).

Cu timpul, precipitatul de sulfură aurică se descompune, reducându-se la aur metalic, iar sulful corespunzător se oxidează la sulfat (dismutaţie). Sulfura aurică se disolvă în sulfură alcalină, formând o sulfosare.

$$Au_2S_3 + (2Na^+ + S^{2-}) = 2(Na^+ + AuS_2^-)$$

3) Iodura de potasiu — KJ — formează un precipitat cenuşiu-verde, care

se disolvă în exces de iodură de potasiu, cu separare de iod şi formare de iodoaurit — $K[AuJ_2]$ — şi iodoaurat de potasiu $K[AuJ_4]$.

$$(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + J^-) = AuJ_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$2AuJ_3 + 2KJ = \underbrace{K^+ + [AuJ_2]^-}_{I} + \underbrace{K^+ + [AuJ_4]^-}_{III} + J_2$$

4) Cianura de potasiu — KCN — formează, cu sărurile aurice, un anion complex incolor. Deasemenea, cu sărurile auroase formează ionul complex respectiv.

$$(Au^{3+} + 3Cl^-) + 4(K^+ + CN^-) = \underbrace{K^+ + [Au(CN)_4]^-}_{} + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$(Au^+ + Cl^-) + 2(K^+ + CN^-) = \underbrace{K^+ + [Au(CN)_2]^-}_{} + (K^+ + Cl^-)$$

5) p-*dimetilaminobenzilidenrodamina* $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CO-NH-CS)$,

cu sărurile de aur, pe hârtie de filtru, produce o pată violetă;

lim. rec. = 0,1 γ Au; lim. dil. = $1:5:10^5$.

Reacţia este sensibilă şi specifică ionilor monovalenţi (Cu^+, Ag^+).

6) Reacţii de reducere. Cele mai caracteristice şi mai sensibile reacţii pentru ionii de aur sunt reacţiile care au la bază separarea aurului metalic pulverulent sau coloidal.

— Sărurile feroase precipită, în soluţii acide sau alcaline, tot aurul sub formă de pulbere brună.

$$(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(Fe^{2+} + 2Cl^-) = Au + 3(Fe^{3+} + 3Cl^-)$$

— Acidul sulfuros reduce deasemenea până la metal soluţiile acide ale sărurilor de aur.

$$2(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + SO_3^{2-}) + 3H_2O = 2Au + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) + 6(H^+ + Cl^-)$$

— Clorura stanoasă reduce uşor soluţiile sărurilor de aur la metal.

$$2(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3(Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2Au + 3(Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

Precipitatul obţinut este diferit după concentraţia în acid a soluţiei în care se execută reacţia. In soluţii puternic acide, se obţine un precipitat brun negru, format din aur fin divizat. Dacă reacţia se execută în soluţii diluate, în mediu slab acid, se obţin precipitate roz până la purpur. Aceştia sunt produşi de adsorbţie ai aurului coloidal de către hidroxidul de staniu, căci în aceste soluţii mai diluate în acid, clorura de staniu se găseşte descompusă hidrolitic în acid clorhidric şi hidroxid de staniu, care, împreună cu aurul coloidal, redus în reacţie, dă un produs de adsorbţie numită purpura lui Cassius. Purpura de aur este solubilă în amoniac şi în alcalii foarte diluate, dând o coloraţie roşie. Aceste soluţii sunt stabile la rece, rămânând mereu clare, chiar la încălzire. La o concentraţie avansată, precipită numai o parte din purpură.

— Apa oxigenată, adăugată la soluţiile alcaline de aur, reduce instantaneu, combinaţiile la aur metalic. Această reacţie are loc şi în soluţii acide, însă mult mai încet.

$$2(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3H_2O_2 + 6(K^+ + OH^-) = Au + 3O_2 + 6H_2O + 6(K^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

— Acidul formic reduce la metal sărurile de aur aflate în soluţii, atât acide cât şi alcaline.

— Aldehida formică reduce deasemenea ionii de aur, la metal, fără a-l precipita însă; ei rămân în soluţie sub formă coloidală.

Aceste soluţii coloidale, arată prin transparenţă diferite culori după mărimea particulelor. Cu creşterea particulelor de aur coloidal, se observă o trecere în culoarea soluţiei, dela galben (molecular-dispers) către roşu, spre violet. Urmând proprietatea generală, coloraţia soluţiilor coloidale variază către spectrul cu lungimile de undă scurte odată cu creşterea particulelor.

— Zincul metalic precipită, instantaneu, metalul din soluţiile sărurilor de aur.

$$2(Au^{3+} + 3Cl^-) + 3Zn = 2Au + 3(Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

7) *Benzidina* $H_2N-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-NH_2$, este un reactiv specific al oxidanţilor. Sărurile de aur trivalente se reduc, iar benzidina este oxidată la albastrul de benzidină;

lim. rec. = 0,02 γ Au; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^4$.

Reacţia se execută pe hârtie de filtru.

Cadmiu — Cd

Numărul de ordine 48; greutatea atomică 112,41; valenţa 2+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de cadmiu, încălzite pe cărbune, lasă un rezidiu brun, formându-se şi un inel de aceeaşi culoare (CdO). Alături se mai formează un inel alb, care este probabil oxidul inferior (Cd_2O). Combinaţia este uşor volatilă şi se reduce la metal. Reacţia se mai poate efectua şi în modul următor: se introduce în flacără o combinaţie de cadmiu — pe o baghetă de oxid de magneziu — şi se oxidează; apoi se introduce în flacăra reducătoare, astfel încât oxidul de cadmiu format să se reducă la metal uşor volatil, care se depune pe fundul unei capsule de porţelan, lucioase ca un depozit brun. Acest depozit este format din oxid care conţine totdeauna şi puţin cadmiu metalic. Umezind acest depozit, cu puţină soluţie de azotat de argint, metalul cadmiu reduce ionul de argint la argint metalic. Precipitatul devine negru-albastru.

$$Cd + 2(Ag^+ + NO_3^-) = 2Ag + (Cd^{2+} + 2NO_3^-)$$

Reacţiile ionului. Sărurile de cadmiu se aseamănă în privinţa proprietăţilor cu cele de zinc. Excepţie face sulfura de cadmiu, care se precipită chiar în mediu puternic acid, pe când sulfura de zinc se formează numai în mediu slab acid. O asemănare se menţine şi în ce priveşte culoarea combinaţiilor căci ele sunt albe, afară de sulfura de cadmiu, care este galbenă şi oxidul, care este brun. Combinaţiile de cadmiu se mai aseamănă în soluţie, şi cu cele de mercur, deoarece sărurile solubile sunt puţin disociate. In combinaţii există ionul de cadmiu bivalent, incolor. Cadmiul formează deasemenea ioni complecşi foarte stabili.

1) *Hidroxizii alcalini* precipită un hidroxid de cadmiu alb, amorf, către pH = 8,3.

$$(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + OH^-) = Cd(OH)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$S = 2,4 \cdot 10^{-13}$; lim. rec. = 50 γ Cd; lim. dil. $1 : 10^5$

Acest precipitat este insolubil în exces de reactiv, însă este solubil în acizi.

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită deasemenea hidroxidul alb, dar care se disolvă în exces de reactiv cu formarea unei hexammine solubile.

$$Cd(OH)_2 + 6(NH_4^+ + OH^-) = \underline{[Cd(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-} + 6H_2O$$

Dacă soluţia se diluează puternic cu apă şi se fierbe, se reprecipită hidroxidul de cadmiu.

3) *Carbonaţii alcalini* precipită un carbonat bazic, insolubil în exces de reactiv.

$$2(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = (HO)_2Cd_2CO_3 + CO_2 + 2(2Na^+ + SO_4^{2-})$$

Carbonatul de amoniu se comportă la fel.

4) *Hidrogenul sulfurat* — H_2S — precipită, din soluţii acide, sulfura de cadmiu; aceasta este un precipitat care poate fi colorat dela galben deschis până la galben brun. Precipitatul galben brun este un amestec de combinaţii de forma:

$$Cd_2Cl_2S, \left(S\begin{matrix}Cd-Cl\\Cd-Cl\end{matrix}\right), \quad Cd_2SO_4S, \left(S\begin{matrix}Cd-O\\Cd-O\end{matrix}\!\!>SO_2\right).$$

Aceste combinaţii sunt insolubile în acizi diluaţi, dar se disolvă în acid azotic, sulfuric şi în acid clorhidric diluat, la fierbere. Pentru a se precipita o sulfură de cadmiu pură, se trece un curent de hidrogen sulfurat printr'o soluţie puternic acidă.

$$(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-}) = CdS + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

$S = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$; lim. rec, = 5 γ Cd; lim. dil. = $1 : 10^6$

5) *Cianura de potasiu* — KCN —. Soluţii foarte concentrate în săruri de cadmiu precipită, la adăugarea unei mici cantităţi de cianură de potasiu, cianura de cadmiu: un precipitat alb, amorf care se disolvă uşor în exces de cianură de potasiu, cu formarea tetracianocadmiatului diposatic (cadmicianură de potasiu).

$$(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + CN^-) = Cd(CN)_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$Cd(CN)_2 + 2(K^+ + CN^-) = \underline{2K^+ + [Cd(CN)_4]^{2-}}$$

Din această soluţie, hidrogenul sulfurat precipită ionii de cadmiu, descompunând complexul (diferenţiere faţă de cupru).

$$\underline{2K^+ + [Cd(CN)_4]^{2-}} + (2H^+ + S^{2-}) = CdS + 2(H^+ + CN^-) + 2(K^+ + CN^-)$$

6) *Fosfatul disodic* — Na_2HPO_4 — precipită, în prezenţa sărurilor de amoniu şi a hidroxidului de amoniu, fosfatul de cadmiu şi amoniu.

$$(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) + (NH_4^+ + OH^-) = CdNH_4PO_4 + \\ + (2Na^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

7) *Difenilcarbazida* $OC\begin{matrix}NH \cdot NHC_6H_5\\NH \cdot NHC_6H_5\end{matrix}$, sau mai bine nitroderivatul,

dinitrodifenilcarbazida $OC\begin{matrix}NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)\\NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)\end{matrix}$, dă o reacţie sensibilă.

Reacţia se execută astfel: pe o hârtie de filtru impregnată cu o soluţie

alcoolică de reactiv, după uscare, se pune o picătură din soluţia sării de cadmiu şi se ţine în vapori de amoniac: apare o coloraţie albastru violet respectiv albastru verde. Cu ultimul reactiv reacţia este sensibilizată de formaldehidă şi se execută în prezenţa de KCN + KOH.

Lim. rec. = 0,8—1 γ Cd; lim. dil. $1 : 1{,}25 \cdot 10^4$—$1 : 6{,}1 \cdot 10^4$.

Mercur — Hg

Numărul de ordine 80; greutatea atomică 200,61; valenţa 1+ şi 2+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de mercur, încălzite în tub, sublimează: clorura mercurică se topeşte şi trece în vapori albi, care se condensează, cristalizând pe pereţi; clorura mercuroasă sublimează formând un depozit alb cenuşiu, căci se descompune în mercur şi clorură mercurică. Iodura mercurică dă un sublimat galben, care prin frecare cu bagheta, se transformă în roşu. Sulfura mercurică dă un sublimat negru. Combinaţiile oxigenate se descompun, mai mult sau mai puţin integral, în metal. Incălzind în tub un amestec de carbonat de sodiu şi săruri de mercur, se obţine o oglindă cenuşie, formată din picături de mercur.

Reacţiile ionului. Mercurul, element din subgrupa a doua a sistemului periodic, formează două serii de combinaţii: săruri mercuroase, formate din molecule duble şi disociate în apă, care dau ioni formaţi din doi atomi de mercur

$$Hg_2(NO_3)_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2NO_3^-$$

şi săruri mercurice, în care există cationul mercuric bivalent. In soluţii apoase există un echilibru între radicalul mercuros bivalent şi între cationul bivalent.

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg$$

La temperatura obişnuită şi în soluţii apoase, reacţia este orientată spre dreapta. Ionii mercurici, în prezenţa mercurului metalic, se reduc în mare parte, la ioni mercuroşi. Cum sărurile mercuroase se oxidează prin oxigenul din aer devenind săruri mercurice, pentru a le putea păstra, în soluţii, se adaugă mercur metalic. Sărurile insolubile mercuroase se descompun uşor în soluţie, cu separare de mercur metalic şi formare de săruri mercurice respective. In toate aceste reacţii, sarea mercuroasă insolubilă formată în primul moment, se transformă în mercur metalic sub formă de precipitat, fin, negru, şi într'o combinaţie mercurică; aceasta poate fi solubilă sau greu solubilă. Cele mai multe dintre combinaţiile mercuroase sunt greu solubile; între acestea, foarte puţin solubilă este clorura mercuroasă. Solubil este azotatul.

Sărurile mercurice sunt relativ solubile (azotatul şi clorura). Unele sunt albe, altele însă, sunt intens colorate (iodura, oxidul, etc.). Ionul mercuric are, într'un grad foarte accentuat, tendinţa de a forma ioni complecşi. O altă proprietate specifică este formarea aşa numitelor amide. Acestea sunt combinaţii în care un hidrogen din amoniac se înlocueşte prin 1/2 Hg, formând combinaţii care cuprind grupa NH_2^-, amidoderivaţi.

Sărurile mercurice:

1) Hidroxizii alcalini formează, cu sărurile mercurice un precipitat galben, oxidul mercuric:

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = HgO + H_2O + 2(K^+ + Cl^-)$$

Se constată că hidroxidul mercuric este nestabil ca în genere, hidroxizii metalelor nobile; el pierde o moleculă de apă chiar în soluţie apoasă, trecând în

oxid anhidru. Dacă se adaugă la sărurile mercurice mici cantităţi de bază, se precipită săruri bazice, combinaţii de culoare roşie-brună.

$$2(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Hg_2Cl_2O + 2(K^+ + Cl^-) + H_2O$$

sau

$$3(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 4(K^+ + OH^-) = Cl_2OHg_3O + 4(K^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

Structura acestor combinaţii bazice ar fi următoarea:

$$O\begin{matrix}Hg-Cl\\Hg-Cl\end{matrix} \quad ; \quad O\begin{matrix}Hg-O-Hg-Cl\\Hg-Cl\end{matrix}$$

Oxidul de mercur este solubil în acizi şi în sulfuri alcaline.

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — formează cu ionul mercuric, într'o soluţie de clorură mercurică, un precipitat alb; clorura amidomercurică.

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = HgClNH_2 + (NH_4^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

lim. rec. = 80 γ Hg; lim. dil. = 1 : 5 . 10^4

Această combinaţie se numeşte precipitat infuzibil, pentrucă la încălzire se volatilizează fără să se topească. El este solubil în acizi şi în clorură de amoniu fierbinte.

$$ClHgNH_2 + (NH_4^+ + Cl^-) = [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

Dacă se adaugă hidroxid de amoniu la azotat mercuric, se formează, deasemenea, un precipitat alb, care este azotatul oxiamidomercuric.

$$2(Hg^{2+} + 2NO_3) + 4(NH_4^+ + OH^-) = O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2 - NO_3 + 3(NH_4^+ + NO_3) + 3H_2O$$

3) *Carbonatul de sodiu* — Na_2CO_3 — precipită cu o soluţie de clorură mercurică, o sare bazică roşie-brună, care prin fierbere cu apa, nu trece în oxid mercuric galben; dintr'o soluţie de azotat mercuric precipită la rece un carbonat bazic, care prin fierbere, se transformă în oxid galben de mercur, cu degajare de bioxid de carbon.

$$4(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 4(2Na^+ + CO_3^{2-}) = OHg_2 . CO_3 2HgO + 3CO_2 + 8(Na^+ + NO_3^-)$$

$$OHg_2 . CO_3 . 2HgO = 4HgO + CO_2$$

Bicarbonatul de sodiu precipită deasemenea cu ionul mercuric din soluţiile de azotat mercuric acelaşi carbonat bazic; din soluţiile de clorură mercurică bicarbonatul nu precipită, deoarece clorura mercurică găsindu-se foarte puţin disociată, în soluţie nu sunt suficienţi ioni mercurici pentru a atinge valoarea cerută de produsul de solubilitate al carbonatului bazic de mercur.

4) *Cromatul de potasiu* — K_2CrO_4 — precipită, atât din soluţiile de clorură mercurică, cât şi din azotat, un precipitat galben de cromat mercuric, care după câtva timp de şedere se transformă într'un precipitat roşu, datorită probabil, formării unei sări bazice. La fierbere, această transformare are loc mai repede.

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = HgCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-)$$

5) *Bicromatul de potasiu* — $K_2Cr_2O_7$ — formează numai cu soluţiile de azotat mercuric un precipitat galben-brun; în soluţiile de clorură mercurică, precipitarea nu are loc.

Scanned with OKEN Scanner

6) Hidrogenul sulfurat — H_2S — formează cu o soluţie de clorură mercurică un precipitat alb care se înnegreşte, trecând prin galben şi brun. Combinaţia albă este o clorosulfură mercurică.

$$3(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(2H^+ + S^{2-}) = Hg_3S_2Cl_2 + 4(H^+ + Cl^-)$$

Formula structurală este:

$$S\begin{cases} Hg-S-Hg-Cl \\ Hg-Cl \end{cases}$$

Trecând mai departe hidrogen sulfurat, se obţine sulfura neagră.

$$Hg_3S_2Cl_2 + (2H^+ + S^{2-}) = 3HgS + 2(H^+ + Cl^-)$$

$S = 4 \cdot 10^{-33}$; lim. rec. = 5 γ Hg; lim. dil. 1:1 . 10^6

Sulfura mercurică este insolubilă în acizi diluaţi, la fierbere: se disolvă însă în acid azotic concentrat, la cald, transformându-se în azotat mercuric, cu formarea intermediară a unui sulfoazotat mercuric:

$$9HgS + 8(H^+ + NO_3^-) = 2NO + 3S + 4H_2O + 3Hg_3S_2(NO_3)_2$$

Deasemenea se disolvă în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, de data aceasta cu formarea clorurii mercurice.

$$3HgS + 6(H^+ + Cl^-) + 2(H^+ + NO_3^-) = 3(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Sulfura mercurică este insolubilă în sulfură de amoniu şi în hidroxizi alcalini; este uşor solubilă însă în sulfură alcalină, formând o sulfosare,

$$HgS + (2Na^+ + S^{2-}) = (2Na^+ + HgS_2^{2-})$$

care, în soluţie apoasă, suferă o descompunere hidrolitică totală.

$$(2Na^+ + HgS_2^{2-}) + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHS + HgS$$

7) Cianura de potasiu — KCN — nu precipită decât în soluţii concentrate de azotat mercuric un precipitat alb.

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + CN^-) = Hg(CN)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

Cianura mercurică formată este singura cianură a unui metal greu, uşor solubilă în apă. Ea se mai disolvă şi în exces de cianură de potasiu, cu formarea unui anion complex tetracianomercuric.

$$Hg(CN)_2 + 2(K^+ + CN^-) = \underline{2K^+ + [Hg(CN)_4]^{2-}}$$

8) Iodura de potasiu — KJ — formează, cu soluţiile sărurilor mercurice, un precipitat de iodură mercurică. La temperatura obişnuită, aceasta poate avea două modificări: un precipitat galben, instabil, şi unul roşu, stabil.

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = HgJ_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Precipitatul obţinut este solubil în exces de reactiv, cu formarea unui anion complex incolor tetraiodomercuric:

$$HgJ_2 + 2(K^+ + J^-) = \underline{2K^+ + [HgJ_4]^{2-}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această combinaţie complexă, mercurul nu mai poate fi precipitat, nefiind ionogen; combinaţia este o sare de potasiu. Soluţia apoasă a acestui tetraiodomercuriat de potasiu la care se adaugă NaOH constitue reactivul lui Nessler (v. reacţiile ionului amoniu).

9) Sulfatul feros — $FeSO_4$ — reduce sărurile mercurice (afară de soluţiile clorurii şi cianurii mercurice), la mercur metalic.

$$3(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 6(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) = 2(2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 2(Fe^{3+} + 3NO_3^-) + 3Hg$$

10) Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — se oxidează în prezenţa ionului mercuric, care se reduce în două etape şi anume: iniţial în clorură mercuroasă şi final în mercur metalic, sub forma de pulbere cenuşie; aceasta, fiartă cu acid clorhidric diluat, se transformă în picături de mercur.

$$2(Hg^{2+} + 2Cl^-) + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = Hg_2Cl_2 + (Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

$$Hg_2Cl_2 + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2Hg + (Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

lim. rec. = 5 γ Hg; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^6$

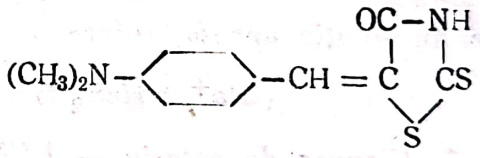
După N. A. Tananaev reacţia este sensibilizată dacă se adaugă o picătură de anilină; aceasta neutralizează excesul de acid, funcţionând ca un tampon, care produce *p*H-ul mai potrivit reacţiei.

11) Reducerea prin metale Cu, Fe, Zn. Dacă în soluţia sărurilor de mercur se introduce Cu, Zn sau Fe metalic, se obţine un precipitat cenuşiu de mercur. Reacţia se mai poate executa, în special, cu cupru; dacă se pune o picătură din soluţia sării de mercur pe o lamă de cupru, se obţine o pată cenuşie de mercur metalic.

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + Fe = Hg + (Fe^{2+} + 2Cl^-)$$

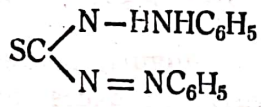
$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2Cu = 2(Cu^+ + Cl^-) + Hg$$

12) p-dimetilaminobenzilidenrodamina



cu sărurile mercurice, în soluţie slab acidă, produce un precipitat roşu-violet. Reacţia se face pe placa de porţelan. Lim. rec. = 0,33 γ Hg; lim. dil. = $1:1{,}5 \cdot 10^5$.

13) Difeniltiocarbazona —

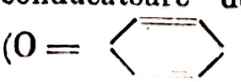


—; soluţia în tetraclorură de carbon sau în cloroform are culoarea verde; agitată cu o sare de mercur pătura de solvent capătă culoarea portocalie;

lim. rec. = 0,25 γ Hg; lim. dil. = $1:2 \cdot 10^5$

Reactivul este foarte sensibil, dar dă reacţiuni colorate cu mai mulţi ioni (Pb, Ag, Zn, Cu, etc.) aşa că trebue lucrat în condiţiuni speciale, atunci, când sunt în prezenţă şi alţi ioni.

14) Activarea aluminiului, este cea mai sensibilă şi specifică reacţie pentru mercur. Pe o tablă de aluminiu se pune o picătură din soluţia cu mercur; se supune electrolizei pentru a depune urme de mercur pe placa de aluminiu. Pentru aceasta, se adaugă un cristal mic de Na_2SO_4, ca să devină soluţia uşor conducătoare de curent; se adaugă o picătură dintr'o soluţie de chinonă



drept depolarizator şi se leagă tabla de aluminiu la

polul negativ al unei baterii de buzunar, iar cel pozitiv la o sârmă de platină care se cufundă în soluţie. După $^1/_2$ oră se spală bine tabla de aluminiu, apoi se freacă locul electrolizei cu o cârpă. Se formează amalgam de aluminiu, care activează oxidarea aluminiului cu oxigenul şi vaporii de apă din aer, formându-se $Al(OH)_3$, care creşte ca nişte firişoare albe din tabla de aluminiu. Dacă se adaugă o picătură de alizarinsulfonat de sodiu, colorantul este adsorbit de $Al(OH)_3$, colorându-l în roz.

Lim. rec. = 0,0001 γ Hg; lim. dil. = $1:5.10^8$

Sărurile mercuroase:

1) Hidroxizii alcalini precipită oxidul mercuros negru.

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + OH^-) = Hg_2O + 2(K^+ + NO_3^-) + H_2O$$

Acest precipitat este solubil în acizi.

$S = 7{,}8 . 10^{-24}$; lim. rec. = 10 γ Hg; lim. dil. = $1 : 6 . 10^5$.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — adăugat la o soluţie de azotat mercuros, formează un precipitat compus din azotat oxiamidomercuric şi mercur metalic. Precipitatul este negru, culoarea fiind datorită mercurului metalic, deoarece ammina este un precipitat alb (v. reacţiile ionului amoniu).

Dacă se adaugă hidroxid de amoniu într'o soluţie de clorură mercuroasă, se formează, în urma reducerii, cloroamidura mercurică şi se separă mercur metalic, precipitat negru, (reacţie de dismutaţie).

$$Hg_2Cl_2 + 2(NH_4^+ + OH^-) = HgClNH_2 + Hg + (NH_4^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

3) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — formează, la început, un precipitat galben de carbonat bazic, care prin fierbere se transformă repede într'un precipitat cenuşiu de mercur metalic şi oxid mercuric (reacţie de dismutaţie).

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) = HgO + Hg + CO_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Carbonatul de amoniu se comportă la fel ca hidroxidul de amoniu.

4) Hidrogenul sulfurat — H_2S — determină apariţia unui precipitat negru, format din sulfură mercurică şi mercur metalic (diferenţă faţă de sărurile mercurice).

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + S^{2-}) = HgS + Hg + 2(H^+ + NO_3^-)$$

Precipitatul nu se disolvă în sulfură de amoniu, dar se disolvă în polisulfură de sodiu, cu formarea unei sulfosări.

$$Hg + S + (2Na^+ + S^{2-}) = (2Na^+ + HgS_2^{2-})$$

$$HgS + (2Na^+ + S^{2-}) = (2Na^+ + HgS_2^{2-})$$

5) Acidul clorhidric precipită, la fel ca orice clorură solubilă, clorura mercuroasă (calomel), sub forma unui precipitat alb.

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(H^+ + Cl^-) = Hg_2Cl_2 + 2(H^+ + NO_3^-)$$

Precipitatul format este greu solubil în apă, se disolvă însă în exces de cloruri alcaline, cu separare de mercur metalic (dismutaţie) şi formarea unei cloruri complexe mercurice (tetracloromercuriatul dipotasic).

$$Hg_2Cl_2 + 2(K^+ + Cl^-) = 2K^+ + [HgCl_4]^{2-} + Hg$$

Soluţia nu dă reacţii pentru ionul mercuric, deoarece este o sare de potasiu.

$$S = 1{,}1 \cdot 10^{-18};\ \text{lim. rec.} = 30\ \gamma\ Hg;\ \text{lim. dil.} = 1 : 2 \cdot 10^{3}$$

6) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — precipită, la fierbere, cromatul mercuros, roşu aprins.

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = Hg_2CrO_4 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$S = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$$

7) Iodura de potasiu — KJ — precipită iodura mercuroasă verde ($S = 1{,}2 \cdot 10^{-28}$), care se disolvă în exces de reactiv, formându-se tetraiodomercuriatul de potasiu, şi separând mercur metalic (reacţie de dismutaţie).

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + J^-) = Hg_2J_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$Hg_2J_2 + 2(K^+ + J^-) = \underbrace{2K^+ + [HgJ_4]^{2-}} + Hg$$

8) Cianura de potasiu — KCN — precipită mercur metalic, formând în acelaş timp cianura mercurică solubilă (dismutaţie).

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + CN^-) = Hg(CN)_2 + Hg + 2(K^+ + NO_3^-)$$

9) O reacţie sensibilă pentru ionul mercuros este reacţia cu nitrit de sodiu şi nitrat de argint dată de N. A. Tananaev. Ea este o reacţie de dismutaţie:

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Na^+ + NO_2^-) \xrightarrow{Ag^+} Hg + (Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Se precipită mercur metalic, negru, fin divizat. Ionii de argint sensibilizează reacţia. Lim. rec. = 5 γ Hg_2^{2+}; lim. dil. = $1:10^4$.

10) O reacţie sensibilă, comună ambilor ioni, mercuros şi mercuric, este cea cu difenilcarbazida $OC\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$, care produce o coloraţie albastră sau violetă. Reacţia se poate executa pe hârtia de filtru sau pe placa de porţelan;

lim. rec. = 0,1 — 0,5 γ Hg; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^5$ — $1:10^5$

Taliu — Tl

Numărul de ordine 81; greutatea atomică 204,39; valenţa 1+, 3+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de taliu colorează în verde smaragd flacăra incoloră a unui bec de gaz.

Reacţiile ionului. Taliul, element din subgrupa a treia a sistemului periodic, formează două feluri de săruri: sărurile taloase şi talice. Sărurile taloase, în care taliul este monovalent, sunt asemănătoare cu sărurile alcaline; ele sunt incolore şi solubile în apă. Altele sunt asemănătoare celor de argint, ca halogenurile, sulfura, etc. Acestea sunt insolubile în apă şi colorate. Sărurile talice, în care taliul este trivalent sunt asemănătoare sărurilor elementelor trivalente din grupă, cum este aluminiul.

Reacţiile ionului talos:

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S — formează, în soluţii alcaline de săruri taloase sau acidulate cu acid acetic, un precipitat negru de sulfurat taloasă.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-}) = Tl_2S + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

$$S = 4{,}5 \cdot 10^{-23}$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfura de taliu precipitată este solubilă în acizi minerali, insolubilă în sulfuri alcaline şi acid acetic diluat.

Sulfurile alcaline şi cea de amoniu precipită, deasemenea, sulfura taloasă neagră.

2) Acidul clorhidric — HCl — ca şi clorurile alcaline, formează cu soluţiile sărurilor taloase, un precipitat alb de clorură taloasă.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = 2TlCl + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

$$S = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$$

3) Iodura de potasiu — KJ — formează, chiar şi în soluţii foarte diluate de sare taloasă, un precipitat galben de iodură taloasă.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + J^-) = 2TlJ + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$S = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$$

Aceasta este cea mai sensibilă reacţie pentru identificarea ionului talos în soluţie apoasă.

Bromurile alcaline formează un precipitat analog de culoare galbenă deschisă.

4) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — formează, cu soluţiile sărurilor taloase un precipitat, galben, de cromat talos.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = Tl_2CrO_4 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

5) Acidul hexacloroplatinic — $H_2[PtCl_6]$ — formează, cu soluţiile sărurilor taloase, un precipitat, galben deschis, de hexacloroplatinat de taliu.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + \underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} = Tl_2[PtCl_6] + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

6) Sulfatul de aluminiu — $Al_2(SO_4)_3$. — Tratând soluţia unei sări taloase cu o soluţie de sulfat de aluminiu şi lăsând să cristalizeze, se obţine un sulfat dublu de taliu şi aluminiu, de tipul: $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

7) Fericianura de potasiu — $K_3[Fe(CN)_6]$. — Ionul talos este oxidat în mediu alcalin de către fericianura de potasiu, la ion talic trivalent, separându-se hidroxidul talic brun.

$$(2Tl^+ + SO_4^{2-}) + 6(K^+ + OH^-) + 4\ \underbrace{3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}} =$$

$$= 2Tl(OH)_3 + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 4\ \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Reacţiile ionului talic:

1) Hidroxizii alcalini ca şi *hidroxidul de amoniu*, formează, cu sărurile talice, un precipitat brun de hidroxid talic, insolubil în exces de reactiv.

$$(2Tl^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 6(Na^+ + OH^-) = 2Tl(OH)_3 + 3(2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$S = 1{,}4 \cdot 10^{-53}$$

2) Iodura de potasiu — KJ — reduce ionul talic la ion talos, punând în libertate iod. Ionul talos precipită, în urmă, iodura taloasă galbenă.

$$(2Tl^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 6(K^+ + J^-) = 2TlJ + 2J_2 + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

Scanned with OKEN Scanner

Germaniu — Ge

Numărul de ordine 32; greutatea economică 72,60; valenţa 2+, 4+.

Reacţiile ionului. Germaniul este un element din grupa a patra a sistemului periodic, formând combinaţii în care se prezintă, sub formă bivalentă şi tetravalentă. Germaniul se comportă în combinaţiile bivalente ca metal, formând combinaţiile respective. In sărurile tetravalente, germaniul se prezintă cu proprietăţi analoage siliciului, păstrând totuşi, în unele reacţii, caracter metalic.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH —. Sărurile germanoase formează cu hidroxidul de potasiu, în cantitate insuficientă, un precipitat roşu de oxiclorură germanoasă.

$$2(Ge^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Cl_2Ge_2O + 2(K^+ + Cl^-) + H_2O$$

Această reacţie are loc numai sub acţiunea apei, fiind o reacţie de hidroliză. Adăugând mai mult hidroxid de potasiu, hidroliza avansează şi se formeaza hidroxidul germanos, un precipitat alb.

$$Cl_2Ge_2O + 2(K^+ + OH^-) + H_2O = 2Ge(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

2) Acidul clorhidric — HCl — precipită din germanaţi (Na_2GeO_3) bioxidul de germaniu (GeO_2), sub forma unei pulberi albe.

$$(2Na^+ + GeO_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = GeO_2 + 2(Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, în soluţiile acide ale combinaţiilor tetravalente de germaniu, o sulfură GeS_2, sub forma unui precipitat alb, voluminos, care se disolvă uşor în sulfură de amoniu, formând o sulfosare foarte stabilă: $(NH_4)_2GeS_3$. Incălzind sulfura germanică solidă în curent de hidrogen, are loc reducerea la sulfură germanoasă roşie brună, iar printr'o încălzire mai avansată, se reduce parţial la germaniu metalic.

4) Zincul metalic — Zn — reduce încet soluţiile sărurilor de germaniu la germaniu metalic, sub formă de pulbere brună închisă.

Stanin — Sn

Numărul de ordine 50; greutate atomică 118,70; valenţa 2+, 4+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzite pe cărbune, sărurile de staniu dau o aureolă albă şi un grăunte de metal care la cald este strălucitor, iar la rece se acoperă cu oxid.

Reacţiile ionului. Staniul, element din grupa a patra a sistemului periodic, are două serii de combinaţii, combinaţiile staniului bivalent, sărurile stanoase, şi combinaţiile staniului tetravalent, sărurile stanice. In ambele etape de valenţă, staniul formează cationii respectivi şi anioni. Astfel, se formează staniţi în care se găseşte anionul SnO_2^{2-} bivalent şi stanaţi în care se găseşte anionul SnO_3^{2-} tetravalent. Hidroxizii de staniu sunt amfoteri. Deasemenea, în ambele grade de valenţă, staniul formează combinaţii bazice, greu solubile. Sărurile de staniu ca şi acizii staniului, sunt albe în stare solidă, iar soluţiile sunt incolore.

Reacţiile ionului stanos:

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — formează un precipitat gelatinos de hidroxid stanos ($S = 10^{-27}$).

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Sn(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Acesta se disolvă uşor în exces de reactiv, formând anionul stanic.

$$Sn(OH)_2 + 2(K^+ + OH^-) = (2K^+ + [Sn(OH)_4]^{2-})$$

sau

$$Sn(OH)_2 + (K^+ + OH^-) = (K^+ + HOSnO^-) + H_2O$$

în soluţie existând această combinaţie, tetrahidroxostanitul diposatic.

$Sn(OH)_2$ se formează către $pH = 1{,}5$ şi se redisolvă către $pH = 13$. Cum hidroxidul stanos are un caracter amfoter, se disolvă uşor în acizi cu formarea cationului stanos.

$$Sn(OH)_2 + 2(H^+ + Cl^-) = (Sn^{2+} + 2Cl^-) + 2H_2O$$

Soluţiile care cuprind ionul $HOSnO^-$, şi în care se găseşte în prezenţă un mic exces de hidroxid alcalin, separă, prin şedere îndelungată la rece, şi repede la fierbere, oxidul stanos (SnO) negru.

$$(K^+ + HOSnO^-) = SnO + (K^+ + OH^-)$$

Din soluţii puternic alcaline, se separă o parte din staniu, ca staniu metalic negru, formându-se şi hexahidroxostanatul dipotasic (reacţie de dismutaţie).

$$2(K^+ + HOSnO^-) + 2H_2O = \underbrace{2K^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}} + Sn$$

O soluţie alcalină de stanit alcalin este un mediu reducător puternic, datorită uşurinţei de oxidare, în acest mediu, a ionului stanos la ion stanic. La $pH = 12$, pentru sisemul Sn^{2+}/Sn^{4+}, $E_0 = -0{,}80$ V; la $pH = 0$, $E_0 = +0{,}15$ V.

2) *Hidroxidul de amoniu* — NH_4OH — precipită deasemenea hidroxidul de staniu, insolubil în exces de reactiv.

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = Sn(OH)_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

La fel se comportă şi carbonaţii alcalini.

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = Sn(OH)_2 + CO_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

3) *Hidrogenul sulfurat* — H_2S — precipită din soluţii slab acide, sulfura stanoasă brună, uşor solubilă în acid clorhidric concentrat. Aceasta face ca, în prezenţă de mult acid, să nu aibă loc precipitarea. Dacă această soluţie puternic acidă este diluată se precipită cantitativ sulfura stanoasă. Ea este insolubilă în amoniac şi carbonat de amoniu cum şi în sulfură de amoniu incoloră. Se disolvă uşor în polisulfură de amoniu galbenă, formând o sulfosare în care staniul este tetravalent.

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + S^{2-}) \rightleftarrows SnS + 2(H^+ + Cl^-)$$

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (2NH_4^+ + SnS_3^{2-})$$

$S = 1.10^{-28}$; lim. rec. $= 10\,\gamma$ Sn; lim. dil. $= 1 : 8.10^5$

Acidulând soluţia în care se găseşte sulfostanatul de amoniu, se precipită sulfura stanică galbenă.

$$(2NH_4^+ + SnS_4^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = SnS_2 + H_2S + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

4) *Clorura mercurică* — $HgCl_2$ —, adăugată la soluţiile sărurilor stanoase, este redusă la mercur metalic trecând prin etapa de sare mercuroasă.

$$(Hg_2^{2+} + 2Cl^- + 2Cl^-) + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = Hg_2Cl_2 + (Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

$$(Hg_2^{2+} + 2Cl^-) + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2Hg + (Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

N. A. Tananaev recomandă neutralizarea excesului de acid cu anilină. Reacţia devine mai sensibilă şi se poate executa pe hârtia de filtru. Lim. rec. = 0,6 γ Sn; lim. dil. = $1:8{,}3 \cdot 10^4$.

5) Zincul metalic — Zn — reduce sărurile stanoase şi stanice la metal sub formă de pulbere spongioasă, cenuşie-neagră.

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + Zn = Sn + (Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

6) Apa — H_2O. — Sărurile de staniu hidrolează cu apa, formând săruri bazice, precipitate greu solubile.

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + H_2O = ClSnOH + (H^+ + Cl^-)$$

7) Luminiscenţa. Pe o baghetă de magnezie, MgO, se evaporă o picătură din soluţia cu staniu; se adaugă o picătură de acid clorhidric concentrat şi se introduce în flacăra reducătoare a unui microbec de gaz. Apare o manta albăstruie în jurul locului cu Sn. Lim. rec. = 0,03 γ Sn; lim. dil. = $1:1{,}66 \cdot 10^6$.

Reacţia se mai poate face într'un creuzet de porţelan. Se pun câteva picături din soluţia de staniu, se adaugă acid clorhidric şi o granulă de zinc, apoi se amestecă cu microeprubeta plină cu apă. Când se introduce eprubeta în flacără, apare o luminiscenţă caracteristică.

8) Dimetilglioxima $\begin{matrix} CH_3 - C = NOH \\ | \\ CH_3 - C = NOH \end{matrix}$ şi o sare ferică, prin reducere, formează o coloraţie roşie, studiată la fier, dimetilglioxima feroasă. Se pune o picătură de soluţie puternic clorhidrică, având ionii Sn^{2+}, pe o placă de porţelan, apoi o picătură dintr'o soluţie de clorură ferică. După câtva timp (ca să se facă reducerea) se pune un cristal de acid tartric apoi dimetilglioximă (soluţie alcoolică 1%) şi amoniac. Acidul tartric a fost pus, ca să nu precipite hidroxidul de fier. In prezenţa ionului Sn^{2+}, apare o coloraţie roşie $FeDim_2(NH_3)$ x.

9) O altă reacţie foarte sensibilă se bazează tot pe proprietatea puternic reducătoare a ionului Sn^{2+}, asupra fosfomolibdatului de amoniu, când rezultă albastrul de molibden $(MoO_2)(MoO_4)_3$.

Reacţia se poate face şi pe hârtia de filtru. Lim. rec. = 0,03 γ Sn; lim. dil. = $1 : 1{,}67 \cdot 10^5$.

Ultimele două reacţii se pot face şi pentru sărurile stanice, dacă în prealabil sunt reduse cu o sârmă de aluminiu.

Reacţiile ionului stanic:

1) Hidroxizii alcalini precipită, cu sărurile stanice hidroxidul stanic, numit şi acid (orto) stanic care este un precipitat alb, gelatinos ($S = 10^{-56}$).

$$(Sn^{4+} + 4Cl^-) + 4(K^+ + OH^-) = Sn(OH)_4 + 4(K^+ + Cl^-)$$

El este solubil în exces de reactiv, cu formare de săruri care derivă din acidul hexahidroxostanic, când este proaspăt precipitat, la un *p*H = 9.

$$\underbrace{2H^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}}$$

$$Sn(OH)_4 + 2(K^+ + OH^-) = \underbrace{2K^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}}$$

Hidroxidul se disolvă deasemenea în amoniac, însă numai în prezenţa sărurilor amoniacale. Disolvarea lui în alcalii indică proprietăţile acide ale hidroxidului

Scanned with OKEN Scanner

de staniu. Hidroxidul stanic, $Sn(OH)_4$, deshidratat cu acid sulfuric, pierde o moleculă de apă şi rezultă $SnO(OH)_2$, acidul metastanic care este mult mai greu solubil în acid clorhidric decât $Sn(OH)_4$.

Hidroxidul stanic $Sn(OH)_4$, se caracterizează printr'o uşoară solubilitate în acizi şi baze; el se mai numeşte şi alfa- sau *a*-stanic, spre deosebire de $SnO(OH)_2$, modificare greu solubilă, care se mai numeşte şi acid beta- sau *b*-stanic sau metastanic. Acidul metastanic se mai obţine disolvând staniu metalic în acid azotic cu densitatea 1,2—1,3; în acest caz, se formează în primul rând, azotat stanic, care prin fierbere cu apa, hidrolizează cantitativ trecând în acid metastanic insolubil. Se mai pot obţine din $SnO(OH)_2$ prin şedere în soluţie, sau repede, la fierbere, după pierderea moleculelor de apă şi prin polimerizarea moleculelor de hidroxid normal, polimeri de ai acidului metastanic.

$$n\,Sn(OH)_4 = (H_2SnO_3)n + n\,H_2O$$

Legătura între atomii de staniu se face probabil prin punţi de oxigen.

Se poate efectua şi trecerea acidului *b*-stanic în *a*-stanic, fierbând cu acid clorhidric concentrat sau hidroxid de potasiu o suspensie de acid *b*-stanic.

2) Acidul fosforic — H_3PO_4 —. O suspensie de acid *a*-stanic proaspăt precipitat, adsoarbe integral acidul fosforic când se găseşte în proporţia de 1 moleculă acid fosforic la 7—13 atomi de staniu, în soluţie azotică. Această proprietate este utilizată în mersul analizei pentru separarea acidului fosforic.

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită în soluţii nu prea acide sulfura stanică galben murdară, care se disolvă în acid clorhidric 1:1, ca şi în amoniac sau hidroxizi alcalini.

$$(Sn^{4+} + 4Cl^-) + 2(2H^+ + S^{2-}) \rightleftarrows SnS_2 + 4(H^+ + Cl^-)$$

$$3SnS_2 + 6(K^+ + OH^-) = 2(2K^+ + SnS_3^{2-}) + (2K^+ + SnO_3^{2-}) + 3H_2O$$

Prin disolvare, se obţine, astfel un sulfostanat şi un stanat de potasiu.

Sulfura stanică se disolvă, deasemenea, în sulfură de amoniu, formând sulfosăruri.

$$SnS_2 + (2NH_4^+ + S^{2-}) = (2NH_4^+ + SnS_3^{2-})$$

Dacă la această soluţie care conţine sulfosarea disolvată, se adaugă acid, se precipită sulfura stanică.

$$(2NH_4^+ + SnS_3^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = SnS_2 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-})$$

Plumb — Pb

Numărul de ordine 82; greutatea atomică 207,21; valenţa 2+, 4+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzite într'un amestec de carbonat de sodiu, pe cărbune, sărurile de plumb lasă un grăunte metalic, înconjurat de o aureolă formată din inele concentrice alb-galbene (oxizi).

Reacţiile ionului. Plumbul, element din grupa a patra a sistemului periodic, poate fi bivalent sau tetravalent. In combinaţiile bivalente, cât timp anionul este incolor, soluţiile sărurilor sunt incolore. Cele mai multe dintre săruri sunt greu solubile; azotatul şi acetatul sunt solubile. Afară de sărurile de plumb bivalent, în care se află cationul de plumb Pb^{2+}, există şi anioni PbO_2^{2-} plumbiţi. Plumbul tetravalent se găseşte, stabil, în PbO_2 sau în complecşi $K_2[PbCl_6]$. Cele mai multe dintre combinaţiile tetravalente ale plumbului sunt nestabile; ele se reduc cu uşurinţă la plumb bivalent.

Scanned with OKEN Scanner

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — precipită hidroxidul de plumb alb, către pH = 7,2.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + OH^-) = Pb(OH)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

care se disolvă în exces de reactiv către *p*H = 13 cu formare de plumbit alcalin.

$$Pb(OH)_2 + 2(K^+ + OH^-) = (2K^+ + PbO_2^{2-}) + {}_2H_2O$$

sau:

$$Pb(OH)_2 + 2(K^+ + OH) = (2K^+ + [Pb(OH)_4]^{2-})$$

Dacă se fierbe soluţia de plumbit cu apă de brom, se formează, în urma oxidării, un precitat brun de PbO_2.

$$(K^+ + HPbO_2^-) + (H^+ + BrO^-) = PbO_2 + (K^+ + Br^-) + H_2O$$

Amoniacul formează un precipitat alb, tot de hidroxid de plumb, care însă nu se disolvă în exces de reactiv.

2) Carbonatul de sodiu — Na_2CO_3 — formează un precipitat alb de carbonat bazic de plumb, solubil în acizi (azotic).

$$S = 3{,}3 \cdot 10^{-14}$$

$$3(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 3(2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O = (HO)_2Pb_3(CO_3)_2 + 6(Na^+ + NO_3^-) + CO_2$$

3.) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — precipită fosfatul terţiar de plumb, o combinaţie albă, insolubilă în acid acetic, solubilă în acid azotic şi hidroxid alcalin.

$$3(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 4(2Na^+ + HPO_4^{2-}) = Pb_3(PO_4)_2 + 2(Na^+ + H_2PO_4^-) + 6(Na^+ + NO_3^-)$$

$$S = 1{,}08 \cdot 10^{-33}$$

4) Acidul clorhidric — HCl —. Ionul clor, din acidul clorhidric sau din cloruri, precipită, la rece, clorura de plumb cristalină; aceasta se disolvă în apă, la fierbere, recristalizând prin răcire, în ace strălucitoare sau foiţe.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 2(H^+ + Cl^-) = PbCl_2 + 2(H^+ + NO_3^-)$$

$S = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$; lim. rec. = 10 mg Pb; lim. dil. = $1 : 6 \cdot 10^2$

Clorura de plumb se disolvă şi mai uşor în acid clorhidric concentrat sau în soluţii de clorură de potasiu, cu formare de combinaţii complexe solubile: tetracloroplumbiţi $\underbrace{2K^+ + [PbCl_4]^{2-}}$. La adăugare de apă, se precipită clorura de plumb, prin descompunerea complexului.

5) Iodura de potasiu — KJ — precipită iodura de plumb galbenă mult mai greu solubilă în apă decât clorura. Ea se disolvă în apă la fierbere, formând o soluţie incoloră (ioni de plumb şi nu molecule de iodură de plumb). Prin răcirea soluţiei incolore, se separă foiţe foarte frumoase, galbene-aurii, de PbJ_2. Se mai disolvă în soluţii concentrate de acid iodhidric sau ioduri alcaline, cu formare de anioni complecşi $[PbJ_3]^-$ triiodoplumboşi.

$S = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$; lim. rec. = 300 γ Pb; lim. dil. = $1 : 1{,}7 \cdot 10^3$

6) Cianura de potasiu — KCN — precipită cianura de plumb albă, insolubilă în exces de reactiv.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + CN^-) = Pb(CN)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

7) Cromatul de potasiu — K_2CrO_4 — formează cu soluţiile sărurilor de plumb un precipitat galben de cromat de plumb, solubil în acid azotic şi hidroxid de potasiu, insolubil în acid acetic.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = PbCrO_4 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$S = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$; lim. rec. = 20 γ Pb; lim. dil. = $1 : 3 \cdot 10^5$

Bicromatul alcalin precipită numai în prezenţa ionului acetic.

8) Hidrogenul sulfurat — H_2S — formează în soluţii diluate, dar nu prea acide, sulfura de plumb sub forma unui precipitat negru.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + S^{2-}) = PbS + 2(H^+ + NO_3^-)$$

$S = 6{,}8 \cdot 10^{-29}$; lim. rec. = 2 γ Pb; lim. dil. = $1 : 3 \cdot 10^6$

In prezenţa ionilor de clor în exces, se obţin precipitate roşii-portocalii de clorosulfuri, care, însă, se descompun mai departe prin hidrogenul sulfurat, cu formarea sulfurii negre.

$$2PbCl_2 + (2H^+ + S^{2-}) = SPb_2Cl_2 + 2(H^+ + Cl^-)$$

Sulfura de plumb de disolvă în acid azotic diluat, cu separare de sulf.

$$3PbS + 8(H^+ + NO_3^-) = 3(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + 4H_2O + 2NO + 2S$$

O parte din sulful separat se oxidează la acid sulfuric, care precipită sulfatul de plumb greu solubil.

9) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — precipită sulfatul de plumb cristalin, greu solubil, de culoare albă.

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = PbSO_4 + 2(H^+ + NO_3^-)$$

$S = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$; lim. rec. = 20 γ Pb; lim. dil. = $1 : 3 \cdot 10^5$.

Precipitatul este solubil în acizi, în hidroxizi alcalini şi în sărurile de amoniu ale multor acizi organici, ca: acetat, tartrat, în prezenţă de amoniac; deasemenea el se disolvă în carbonat de sodiu.

$$2PbSO_4 + 2(NH_4^+ + CH_3 \cdot COO^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = OPb_2(CH_3 \cdot COO)_2 + 2(2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

In tartrat de amoniu, se disolvă, cu formarea unei combinaţii de forma:

$$O\begin{matrix} Pb - OOC - CHOH - CHOH - COONH_4 \\ Pb - OOC - CHOH - CHOH - COONH_4 \end{matrix}$$

In hexametafosfat de sodiu, se disolvă cu formarea unor combinaţii complexe de forma:

$$PbSO_4 + (NaPO_3)_6 = \underbrace{4Na^+ + [Pb(PO_3)_6]^{4-}} + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$_2PbSO_4 + (NaPO_3)_6 = \underbrace{2Na^+ + [Pb_2(PO_3)_6]^{2-}} + 2(2Na^+ + SO_4^{2-})$$

10) Sulfitul de sodiu — Na_2SO_3 — (reacţia lui Ivanov) produce, în soluţiile sărurilor de plumb, un precipitat alb de sulfit de plumb $PbSO_3$, mai greu solubil decât sulfatul. Reacţia se utilizează la descoperirea urmelor de plumb în apă.

lim. rec. = 0,05 γ Pb; lim. dil. = $1 : 10^6$

Scanned with OKEN Scanner

11) Benzidina $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ este oxidată de către peroxidul de plumb. Reacţia se execută pe o hârtie de filtru înmuiată în apă oxigenată 3%; se pune o picătură din soluţia cu plumb apoi o picătură de amoniac:

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + H_2O_2 + 2(NH_4^+ + OH^-) = PbO_2 + 2(NH_4^+ + NO_3^-) + 2H_2O.$$

Se aşteaptă câteva minute să se descompună excesul de apă oxigenată sau, pentru a proceda mai repede, se ţine hârtia câtva timp în vapori de apă, apoi se adaugă o picătură dintr'o soluţie de benzidină, în acid acetic. Apariţia coloraţiei albastre (în lipsa bismutului) este un indiciu al prezenţei plumbului;

lim. rec. = 1,5 γ Pb; lim. dil. = $1:3,3 \cdot 10^4$

Când se găseşte şi bromat, se foloseşte reacţia următoare, analoagă:

12) Tetrametildiamuinodifenilmetan sau baza lui Arnold

$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$ care este la fel oxidată de plumbul tetravalent la o combinaţie albastră. eacţia se face într'un tub de centrifugă; la 1 ml soluţie de analizat se adaugă 1 ml KOH 2n, apoi 0,5—1 ml H_2O_2 3%. Se aşteptă 10—15 min.

$$Pb(OH)_2 + 2(K^+ + OH^-) + H_2O_2 = Pb\begin{matrix}\diagup OK\\ =O\\ \diagdown OK\end{matrix} + 3H_2O$$

Precipitatul de plumbat este separat prin centrifugare şi spălat apoi cu apă. Se adaugă 2 ml soluţie reactiv 1%, în amestec de alcool + acid acetic glacial. Apariţia unei colori albastre în soluţie este dovada prezenţei plumbului. Lim. rec. = 5 γ Pb; lim. dil. = $1:10^4$.

13) Ditizona, (difeniltiocarbazona) $SC\begin{matrix}\diagup N = N-C_6H_5\\ \diagdown NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$ produce cu sărurile de plumb un complex intern, de culoare roşie cărămizie. Datorită faptului că reacţia se produce în prezenţa unei mari cantităţi de cianură de potasiu şi de sare Seignette, ea constitue o probă specifică pentru plumb;

lim. rec. = 0,04 γ Pb; lim. dil. = $1:1,25 \cdot 10^6$

Arsenul — As

Numărul de ordine 33; greutatea atomică 74,91; valenţa 3+, 5+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzite pe cărbune, sărurile de arsen se volatilizează producând un miros de usturoi şi formând o aureolă albă de anhidridă arsenioasă (As_2O_3).

Incălzind, mai departe, anhidrida arsenioasă cu puţin acetat alcalin, se degajă un miros foarte urât, mult mai puternic de oxid de cacodil $(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2$, care sensibilizează reacţia. Introducând combinaţiile oxigenate ale arsenului în flacăra reducătoare superioară (conul luminos), ele se reduc la arsen metalic, care poate fi uşor depus pe fundul unei capsule lucioase, răcite. Precipitatul depus este de culoare brună-neagră, strălucitor, datorită arsenului metalic. El este solubil în hipoclorit alcalin, spre deosebire de stibiu:

$$2As + 5(Na^+ + ClO^-) + 6(Na^+ + OH^-) = 2(3Na^+ + AsO_4^{3-}) + 5(Na^+ + Cl^-) + 3H_2O$$

Reacţiile ionului. Arsenul, element din grupa a cincea a sistemului periodic, formează două serii de combinaţii: arsenioase, în care arsenul este trivalent şi arsenice, în care există ionii arsenici pentavalenţi. In combinaţiile arsenioase, arsenul poate fi cation trivalent As^{3+} formând săruri metalice, care există în soluţii acide. In soluţii alcaline se află anionul arsenios AsO_3^{3-} care derivă dela acidul arsenios; acestuia îi corespund săruri numite arseniţi. Ambele categorii de ioni sunt incolori, sărurile fiind albe. Arsenul pentavalent se întâlneşte mai ales în anionii, corespunzători acizilor orto-, meta- şi piroarsenici. Dela toţi aceşti acizi se cunosc sărurile respective, numite arseniaţi. In soluţii însă, sărurile acizilor meta- şi piroarsenici trec în arseniaţi. Pentru arsenul pentavalent, se cunoaşte şi cationul arsenic As^{5+}; sărurile simple ale acestuia sunt nestabile în soluţii apoase; ele se transformă parţial, prin hidroliză, în acid arsenic. In aceste soluţii există următorul echilibru:

$$(As^{5+} + 5OH^-) \rightleftarrows (3H^+ + AsO_4^{3-}) + H_2O$$

In prezenţă de mult acid, există cationul As^{5+}.

Atât anionul cât şi cationul arsenic sunt incolori, sărurile respective fiind albe. Potenţialul normal oxido-reducător pentru cele două forme de valenţă As^{5+}/As^{3+} este $E_0 = +1{,}0$ V ($pH = 0$).

Reacţiile ionilor arsenioşi.

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, în soluţii acide, sulfura arsenioasă galbenă, solubilă în acid azotic concentrat, în hidroxizi alcalini, amoniac, carbonat de amoniu, sulfuri alcaline şi polisulfură de amoniu.

$$2(3H^+ + AsO_3^{3-}) + 3(2H^+ + S^{2-}) = As_2S_3 + 6H_2O$$

$S = 4 \cdot 10^{-29}$; lim. rec. $= 10\,\gamma$ As; lim. dil. $= 1 : 1{,}2 \cdot 10^8$

Disolvarea sulfurii arsenioase în hidroxid şi sulfură alcalină, ca şi în carbonat de amoniu, se face fără oxidare, cu formare de arsenit sau sulfoarsenit.

$$As_2S_3 + 6(K^+ + OH^-) = (3K^+ + AsO_3^{3-}) + (3K^+ + AsS^{3-}) + 3H_2O$$

$$As_2S_3 + 3(8NH_4^+ + CO_3^{2-}) = (3NH_4^+ + AsS_3^{3-}) + (3NH_4^+ + AsO_3^{3-}) + 3CO_2$$

Disolvarea în polisulfură de amoniu are loc odată cu oxidarea As^{3+} la As^{5+}.

$$As_2S_3 + 2(2NH_4^+ + S_2^{2-}) + (2NH_5^+ + S^{2-}) = 2(3NH_4^+ + AsS_4^{3-})$$

Tratând sulfoarseniţii cu acizi, se reprecipită sulfura arsenioasă.

$$2(3Na^+ + As_2S_3^{3-}) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = As_2S_3 + 3H_2S + 3(2Na^+ + SO_4^{2-})$$

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită în soluţii neutre de arsenit, arsenitul de argint, sub forma unui precipitat galben.

$$(K^+ + AsO_2^-) + 3(Ag^+ + NO_3^-) + H_2O = Ag_3AsO_3 + (K^+ + NO_3^-) + 2(H^+ + NO_3^-)$$

lim. rec. $= 7\,\gamma$ Ag; lim. dil. $= 1 : 7 \cdot 10^6$

Precipitatul se disolvă în acid azotic.

$$Ag_3AsO_3 + 3(H^+ + NO_3^-) = As(OH)_3 + 3(Ag^+ + NO_3^-)$$

Se disolvă, deasemenea, în amoniac:

$$Ag_3AsO_3 + 7NH_3 + 2H_2O = (NH_4^+ + AsO_2^-) + 3\underline{[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluţia care conţine ammina de argint separă, la fierbere, argint metalic, în timp ce acidul arsenios se oxidează la acid arsenic (reacţie de dismutaţie)

$$(NH_4^+ + AsO_2^-) + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- = (3NH_4^+ + AsO_4^{3-}) + 2NH_3 + 2Ag$$

3) Soluţia de iod — J_2 — în mediu de bicarbonat, se decolorează în prezenţa acidului arsenios, pe care îl oxidează la acid arsenic, iodul elementar transformându-se în anion.

$$(Na^+ + AsO_2^-) + J_2 + 2(Na^+ + HCO_3^-) = (Na^+ + H_2AsO_4^-) + 2(Na^+ + J^-) + 2CO_2$$

Reacţia nu reuşeşte în prezenţa bazelor tari, care reacţionează cu iodul elementar.

$$3J_2 + 6(K^+ + OH^-) \rightleftarrows 5(K^+ + J^-) + (K^+ + JO_3^-) + 3H_2O$$

4) Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — (Reacţia Bettendorf), adăugată la o soluţie foarte puternic clorhidrică de arsenit, face ca soluţia să se coloreze în brun, datorită arsenului metalic separat. Reacţia are loc în soluţii concentrate.

$$2(As^{3+} + 3Cl^-) + 3(Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2As + 3(Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

Reacţia se obţine şi cu arsenul pentavalent.

Reacţiile ionului arsenic:

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S. — In soluţii slab acide şi la rece se obţine, după câtva timp de trecere a hidrogenului sulfurat, un precipitat galben, format din sulf, care se separă în urma reducerii ionului arsenic la arsenios şi oxidarea hidrogenului sulfurat la sulf; sulfura arsenioasă precipită ulterior.

$$(3H^+ + AsO_4^{3-}) + (2H^+ + S^{2-}) = (3H^+ + AsO_3^{3-}) + S + H_2O$$
$$2(3H^+ + AsO_3^{3-}) + 3(2H^+ + S^{2-}) = As_2S_3 + 6H_2O$$

Trecându-se hidrogenul sulfurat în aceleaşi condiţii de concentrare, însă la cald, precipitarea se face mai repede. Trecând hidrogenul sulfurat repede, la rece, în prezenţă de mult acid clorhidric, se precipită arsenul, în întregime, ca pentasulfură de arsen galbenă.

$$2(As^{5+} + 5Cl^-) + 5(2H^+ + S^{2-}) = A_2S_5 + 10(H^+ + Cl^-)$$

Pentasulfura de arsen este solubilă, ca şi trisulfura, în alcalii, carbonat de amoniu şi sulfuri alcaline.

$$As_2S_5 + 4(K^+ + OH^-) = (2K^+ + HAsS_4^{2-}) + (2K^+ + HAsO_3S^{2-}) + H_2O$$
$$As_2S_5 + 4(2NH_4^+ + CO_3^{2-}) + 3H_2O = (2NH_4^+ + HAsS_4^{2-}) + (2NH_4^+ + HAsO_3S^{2-}) + (NH_4^+ + HCO_3^-)$$
$$As_2S_5 + 3(2Na^+ + S^{2-}) = 2(3Na^+ + AsS_4^{3-})$$

Acidulând aceste soluţii, se reprecipită pentasulfura de arsen.

$$2(2NH_4^+ + HAsS_4^{2-}) + 4(H^+ + Cl^-) = As_2S_5 + 3H_2S + 4(NH_4^+ + Cl^-)$$
$$(2NH_4^+ + HAsO_3S^{2-}) + (2NH_4^+ + HAsS_4^{2-}) + 4(H^+ + Cl^-) = As_2S_5 + 3H_2O + 4(NH_4^+ + Cl^-)$$

Pentasulfura de arsen se mai disolvă în acid azotic, cu formarea de acid arsenic

Scanned with OKEN Scanner

şi acid sulfuric. In mod analog ca se disolvă într'o soluţie amoniacală de apă oxigenată.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită, din soluţiile neutre, arseniatul de argint brun-şocolat, solubil în acizi şi în amoniac.

$$(3Na^+ + AsO_4^{3-}) + 3(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_3AsO_4 + 3(Na^+ + NO_3^-)$$

lim. rec. = 10 γ As; lim. dil. = $1 : 5 . 10^5$

3) Clorura de magneziu — $MgCl_2$ — precipită, în soluţiile amoniacale, un arseniat de amoniu şi magneziu sub formă de precipitat cristalin, insolubil în amoniac.

$$(2Na^+ + HAsO_4^{2-}) + (Mg^{2+} + 2Cl^-) + (NH_4^+ + OH^-) = MgNH_4AsO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Precipitatul uscat şi calcinat se transformă în piroarseniat de magneziu.

$$2MgNH_4AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

4) Molibdatul de amoniu — $(NH_4)_2MoO_4$ —. O soluţie puternic azotică de acid arsenic precipită, cu un mare exces de molibdat de amoniu, la fierbere, un precipitat galben, cristalin, de arsenomolibdat de amoniu.

Arsenomolibdatul de amoniu este sarea unui acid complex, format prin unirea acidului arsenic H_3AsO_4 cu radicalii acidului molibdenic Mo_2O_7. Acizii de acest fel, rezultaţi prin unirea a cel puţin doi acizi diferiţi, dintre care unul într'un număr mai mare de radicali, se numesc heteropoliacizi. Astfel acidul corespunzător sării de mai sus este $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$. Acest acid se numeşte: acidul dodecamolibdatoarsenic. Se mai cunosc astfel de acizi: $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, apoi $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, $H_9[B(W_2O_7)_6]$, etc.

Când se reunesc mai mulţi radicali ai aceluiaşi acid, se formează un isopoliacid complex, de exemplu:

$$\underset{\text{acidul monocromic}}{2H_2CrO_4} - H_2O = \underset{\text{acidul dicromic}}{H_2Cr_2O_7}$$

$$\underset{\text{acid dicromic}}{3H_2CrO_4} - 2H_2O = \underset{\text{acid tricromic}}{H_2Cr_3O_{10}}$$

Mai sunt apoi: $H_2Cr_4O_{13}$; $H_6[Si_2O_7]$; $H_6[Si_3O_9]$; $H_{12}[Si_5O_{16}]$, $H_{12}[Si_6O_{18}]$ şi alţii.

$$(3H^+ + AsO_4^{3-}) + 12(2NH_4 + MoO_4^{4-}) + 21(H^+ + NO_3^-) =$$
$$(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 21(NH_4^+ + NO_3^-) + 10H_2O$$

lim. rec. = 2,5 γ As

Acest precipitat este solubil în alcalii şi amoniac.

$$(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 24(NH_4^+ + OH^-) = 12(2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + (3NH_4^+ + AsO_4^{3-}) + 14H_2O$$

In această soluţie, se poate precipita, arseniatul de amoniu şi magneziu dacă se adaugă clorură de magneziu.

Pe reacţia de formare a arsenomolibdatului de amoniu, se bazează o reacţie foarte sensibilă pentru acidul arsenic, anume reducerea acestui arsenomolibdat, cu ajutorul ionilor feroşi, la albastru de molibden: $(MoO)_2(MoO_4)_3$;

lim. rec. = 0,5 γ As; lim. dil. = $1 : 10^5$.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul MoO_4^{2-} nu este redus de ionul feros, pe când în formă de heteropoliacid: $[[As(Mo_2O_7)_6]H_3]^{3-}$ este uşor redus. Reacţia se face în eprubetă; se pun 5 ml dintr'o soluţie care conţine Na_2MoO_4 şi $FeSO_4$ cu puţin H_2SO_4, apoi o picătură din soluţia de analizat. Culoarea albastră se produce şi în prezenţa acidului silicic (se elimină influenţa lui adăugându-se NaF) sau fosforic, care dau reacţii identice.

Reacţii comune ionului arsenios şi arsenic. Toate combinaţiile de arsen se reduc uşor, prin hidrogen în stare născândă (Zn + HCl), la hidrogen arseniat. Punând în evidenţă această combinaţie, prin diferite reacţii, există metode comune pentru identificarea arsenului, indiferent de gradul de oxidare.

$$As_2O_3 + 12H = 2AsH_3 + 3H_2O$$

$$As_2O_5 + 16H = 2AsH_3 + 5H_2O$$

Hidrogenul arseniat, este un gaz incolor şi toxic, se descompune uşor la încălzire, depunând arsen metalic.

Proba Marsh—Liebig utilizează această disociaţie termică pentru punerea în evidenţă a arsenului. In acest scop se introduc, într'un flacon, câteva grame de zinc metalic (granule) chimic pur, circa 20 ml acid sulfuric diluat şi substanţa de analizat, car econţine arsen. In dopul flaconului intră un tub îndoit în unghi drept şi subţiat la capăt. Se lasă câtva timp să iasă aerul din aparat, după aceea se încălzeşte slab tubul într'un punct. In acest punct, trecând hidrogenul arseniat, rezultat în flacon, prin reducerea (descompunerea) combinaţiei de arsen, temperatura ridicată îl descompune şi imediat după punctul încălzit se depune arsen metalic sub forma unei oglinzi strălucitoare.

Arsenul metalic se disolvă în hipoclorit alcalin, spre deosebire de stibiu.

$$2As + 5NaOCl + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

Proba Gutzeit. Intr'o eprubetă, se pun câteva granule de zinc, acid sulfuric şi substanţa ce conţine arsen. Se astupă eprubeta cu un dop de vată şi cu o foaie de hârtie de filtru umezită, pe care se pune un cristal de azotat de argint. In prezenţa hidrogenului arseniat degajat din eprubetă, cristalul, în primul rând, se îngălbeneşte, apoi se înnegreşte.

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As \,.\, 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

$$Ag_3As \,.\, 3AgNO_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 3HNO_3 + 6Ag$$

$$\text{lim. rec.} = 1\,\gamma\ As;\ \text{lim. dil.} = 1 : 5 \,.\, 10^4$$

Tananaev şi Romaniuk fac reacţia mai sensibilă, utilizând în locul $AgNO_3$ o hârtie înmuiată în $AuCl_3$:

$$AsH_3 + AuCl_3 = As + Au + 3HCl$$

$$\text{lim. rec.} = 0{,}05\,\gamma\ As;\ \text{lim. dil.} = 1 : 10^5$$

In locul cristalului de azotat de argint la proba Gutzeit se poate întrebuinţa şi o hârtie înmuiată în clorură mercurică. Şi în acest caz se obţine o coloraţie galbenă, care, prin trecerea mai îndelungată a hidrogenului arseniat, devine brună. Aceste coloraţii sunt datorite combinaţiilor între mercur şi arsen, de compoziţie: $AsH_2(HgCl) \rightarrow AsH(HgCl)_2 \rightarrow As(HgCl)_3 \rightarrow As_2Hg_3$.

Scanned with OKEN Scanner

Stibiu — Sb

Numărul de ordine 51; greutatea atomică 121,76; valența 3+, 5+.

Reacțiile pe cale uscată. Sărurile de stibiu colorează în verde palid flacăra incoloră a unui bec de gaz (pe baghetă de MgO). Încălzite pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, se reduc la metal spongios, întovărășit de o aureolă albă. Compușii oxigenați ai stibiliului se pot reduce ușor la metal, încălzindu-i în flacăra reducătoare. Metalul se volatilizează și se oxidează, în flacără, mai departe, la trioxid de stibiu, care se prinde pe fundul unei capsule lucioase; se umezește cu azotat de argint, și se supune apoi la acțiunea vaporilor de amoniac. Se obține o pată neagră, datorită argintului metalic separat în reacție.

$$Sb_2O_3 + 4AgNO_3 + 4NH_3 + 5H_2O = 4NH_4NO_3 + 2H_3SbO_4 + 4Ag$$

Reacțiile ionului. Stibiul, element din grupa a cincia a sistemului periodic, formează, deasemenea, două serii de săruri: săruri stibioase (antimonioase), corespunzătoare ionului stibios trivalent și săruri stibice (antimonice) în care stibiul este pentavalent.

Cationul Sb^{3+} există numai în soluții puternic acide. Dacă se diluează aceste soluții, are loc hidroliza sărurilor solubile, în urma căreia, se separă săruri ale radicalului SbO^+, săruri de stibil. Se cunosc și anioni stibioși, corespunzători stibiului trivalent. Mai stabil este acidul metastibios $HSbO_2$. Existența, în soluție, a cationului Sb^{3+} sau anionului SbO_2^- sunt condiționate de concentrația ionilor de hidrogen. (SbO_2^- există începând dela $pH = 10—11$).

In soluțiile apoase, se stabilește următorul echilibru:

$$Sb^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows SbO_2^- + H^+ + H_2O$$

In prezența ionilor de hidrogen, în concentrație mare, reacția are loc dela dreapta la stânga, iar în prezența ionilor OH^- în concentrație mare, reacția se petrece invers.

Stibiul în forma pentavalentă are caracterul metalic mult mai scăzut decât în forma trivalentă; stibiul pentavalent are un caracter acid mai pronunțat; el se găsește în acizi stibici: orto-, meta- și piro-

$$H_3SbO_4,\ HSbO_3,\ H_4Sb_2O_7.$$

Stibiului pentavalent îi corespunde și un cation Sb^{5+}, care se găsește numai în soluții puternic acide. Ca și în cazul sărurilor stibioase, în soluție apoasă se stabilește un echilibru, între cationul și anionul stibic, existența unuia sau a celuilalt fiind condiționată tot de prezența ionilor de hidrogen.

$$Sb^{5+} + 5OH^- \rightleftarrows SbO_4^{3-} + 3H^+ + H_2O.$$

Reacțiile ionului stibios:

1) Apa — H_2O. — Sărurile stibioase hidrolizează, formând o serie de săruri bazice, de compoziție variabilă. Primele săruri separate sunt cele de stibil, care prin hidroliză avansată trec în acid stibios și mai departe pot trece în anhidridă stibiosă.

$$Sb^{3+} + 3Cl^-) + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2(H^+ + Cl^-$$

$$SbOCl + H_2O \rightleftarrows HSbO_2 + (H^+ + Cl^-)$$

$$2HSbO_2 \rightleftarrows Sb_2O_3 + H_2O$$

Primele două reacții exemplifică limpede că hidroliza crește cu diluarea.

Reacţiile prin care are loc hidroliza, sunt reacţii reversibile. O concentraţie mare în ioni de hidrogen, cum se constată din reacţie, determină mersul reacţiei dela dreapta spre stânga. Astfel încât, adăugând acid la sistemul de mai sus, hidroliza se retrogradează. Sărurile bazice se mai disolvă în acid tartric sau în tratat alcalin, cu formarea tartratului de potasiu şi stibil:

$$K^+ + (SbO)COO(CHOH)_2\ COO^-$$

2) Hidroxizii alcalini, ca şi amoniacul şi carbonaţii alcalini, formează precipitate albe, amorfe de oxihidraţi, care sunt solubile în exces mare de reactiv. Carbonatul de amoniu se comportă la fel; precipitatul obţinut nu este solubil în exces de reactiv.

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — formează, în soluţie slab acidă, un precipitat foarte caracteristic, roşu-portocaliu, de trisulfură stibioasă. Precipitatul este foarte uşor solubil în acid clorhidric 1:1, deasemenea în sulfuri alcaline şi în polisulfură de amoniu, când Sb^{3+} trece la Sb^{5+}.

$$2(Sb^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-)$$

$$Sb_2S_3 + 2(2Na^+ + S^{2-}) = 2(3Na^+ + SbS_3^{3-})$$

$$Sb_2S_3 + 2(2NH_4^+ + S_2^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = 2(2NH_4^+ + SbS_4^{3-})$$

$$S = 2{,}9 \cdot 10^{-29};\ \text{lim. rec.} = 2\gamma\ Sb;\ \text{lim. dil.} = 1:4 \cdot 10^6$$

Sulfostibitul de sodiu şi sulfostibiatul de amoniu, se descompun sub acţiunea acizilor şi precipită sulfurile respective.

$$2(3Na^+ + SbS_3^{3-}) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = Sb_2S_3 + 3(2Na^+ + SO_4^{2-}) + 3H_2S$$

$$2(3NH_4^+ + SbS_4^{3-}) + 6(H^+ + Cl^-) = Sb_2S_5 + 6(NH_4^+ + Cl^-) + 3H_2S$$

Sulfura stibioasă se mai disolvă şi în alcalii, cu formare de sulfostibit şi sulfooxistibit alcalin.

$$Sb_2S_3 + 2(K^+ + OH^-) = (K^+ + SbS_2^-) + (K^+ + SbOS^-) + H_2O$$

Din aceste soluţii se reprecipită, cu acizi, sulfura stibioasă. Sulfura stibioasă este însă insolubilă în carbonat de amoniu şi amoniac, spre deosebire de sulfura de arsen.

4) Zincul sau fierul metalic — Zn, Fe — reduc combinaţiile stibioase la stibiu metalic, care se prezintă sub forma unui precipitat negru, buretos, insolubil în acid clorhidric, spre deosebire de staniu.

$$2(Sb^{3+} + 3Cl^-) + 3Zn = 2Sb + 3(Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

Pentru efectuarea acestei reacţii, se pun într'o capsulă 1—2 ml din soluţia de analizat; se acidulează cu acid clorhidric şi se introduce un grăunte de zinc metalic sau un cui de fier. După câteva minute se constată apariţia fluturaşilor negri de stibiu metalic. Dacă soluţia este diluată, pe metalul reducător se obţine numai o pată neagră, care nu se disolvă în acid clorhidric.

5) Soluţia de iod este decolorată, în prezenţa unui bicarbonat alcalin, de către sărurile stibioase, care se oxidează la sare stibică, iodul elementar reducându-se la ion.

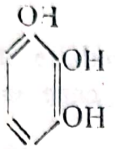
$$Sb_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O \rightleftarrows Sb_2O_5 + 4(H^+ + J^-)$$

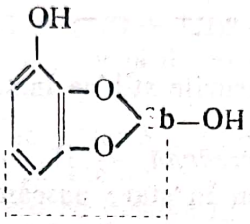
Reacţia este mai sensibilă dacă se utilizează o soluţie de amidon, colorată în albastru, cu iod.

Scanned with OKEN Scanner

6) Permanganatul de potasiu — $KMnO_4$. — O soluţie decinormală de permanganat oxidează, în mediu acid, sărurile stibioase la săruri stibice, permanganatul reducându-se la săruri manganoase; astfel soluţia se decolorează:

$$5Sb_2O_3 + 4(K^+ + MnO_4^-) + 6(2H^+ + SO_4^{2-}) = 5Sb_2O_5 + 4(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(2K^+ + SO_4^{2-}) + 6H_2O$$

7) Pirogalolul,  în soluţie acidă, formează cu $SbCl_3$, o combinaţie greu solubilă albă, $C_6H_5O_4Sb$, un complex intern cu structura



Reacţia este specifică. Numai bismutul dă un compus analog. Lim. rec. = 23 γ Sb; lim. dil. = $1:2.10^5$.

8) Acidul fosfomolibdenic — $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. — O reacţie sensibilă, bazată pe proprietăţile reducătoare ale Sb^{3+} este reacţia pentru obţinerea albastrului de molibden. Se execută sau în microeprubetă sau pe hârtie de filtru. La soluţia care conţine Sb^{3+} se adaugă o soluţie proaspătă (5% în apă) de acid fosfomolibdenic: stibiul se oxidează la stibiu pentavalent, reducând reactivul la albastru de molibden $(Mo^{V}O_2)_2(Mo^{VI}O_4)$. Când reacţia se face în eprubetă, compusul albastru se poate extrage cu alcool amilic. Albastrul de molibden este un molibdat (deci cu Mo hexavalent) de molibden pentavalent. Lim. rec. = 0,2—0,5 γ Sb; lim. dil. = $1:2,5.10^5$—$1:10^5$.

Reacţiile ionului stibic:

1) Apa — H_2O. — Sărurile stibice sunt hidrolizate, separând la disolvare un precipitat alb, cu compoziţie variabilă, după gradul de hidroliză. Se pot forma oxisăruri sau acid stibic.

$$(Sb^{5+} + 5Cl^-) + 2H_2O \rightleftarrows SbO_2Cl + 4(H^+ + Cl^-)$$

$$SbO_2Cl + 2H_2O \rightleftarrows H_3SbO_4 + (H^+ + Cl^-)$$

Atât oxiclorura stibică, cât şi acidul ortostibic, sunt solubili în acid clorhidric. Din această cauză, reacţiile de mai sus sunt reversibile. Hidroliza are loc, mai accentuat, atunci când creşte concentrarea ionilor de oxidril. Acidul tartric micşorează hidroliza, deoarece stibiul intră în combinaţii complexe şi este puţin ionizat (ionii de Sb sunt disimulaţi).

2) Hidroxidul de potasiu — KOH — formează precipitate albe de săruri bazice. In mod analog, se comportă amoniacul, carbonaţii alcalini şi de amoniu. Precipitatele formate se disolvă în exces de reactiv.

3) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, din soluţii puţin acide, pentasulfura de stibiu, roşie-portocalie. Precipitatul este solubil în acid clorhidric concentrat, cu separare de sulf şi reducerea stibiului la stibiu trivalent.

$$2(Sb^{5+} + 5Cl^-) + 5(2H^+ + S^{2-}) = Sb_2S_5 + 10(H^+ + Cl^-)$$

$$Sb_2S_5 + 6(H^+ + Cl^-) = 2(Sb^{3+} + 3Cl^-) + 3H_2S + 2S$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentasulfura de stibiu este solubilă în hidroxizi şi sulfuri alcaline, cu formare de sulfostibiaţi şi oxisulfostibiaţi.

$$Sb_2S_5 + 3(2Na^+ + S^{2-}) = 2(3Na^+ + SbS_4^{3-})$$

$$Sb_2S_5 + 6(K^+ + OH^-) = (3K^+ + SbS_4^{3-}) + (3K^+ + SbSO_3^{3-}) + 3H_2O$$

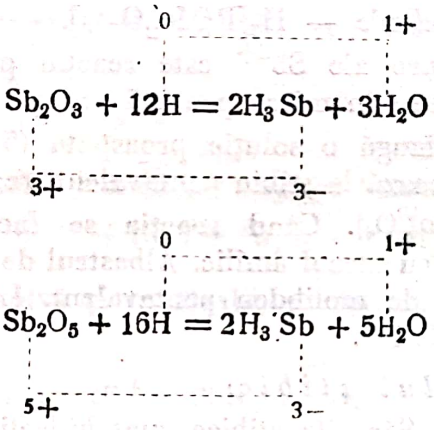
Sulfostibiatul şi monosulfostibiatul formaţi, trataţi cu acizi, reprecipită sulfura stibică.

4) Iodura de potasiu — KJ — în soluţie reduce combinaţiile stibice la stibioase. Ionul de iod se oxidează la iod elementar, care se separă, soluţia îngălbenindu-se. Reacţia se execută în mediu slab acid.

$$(3H^+ + SbO_4^{3-}) + 2(K^+ + J^-) + 2(H^+ + Cl^-) = J_2 + (3H^+ + SbO_3^{3-}) + 2(K^+ + Cl^-) + H_2O$$

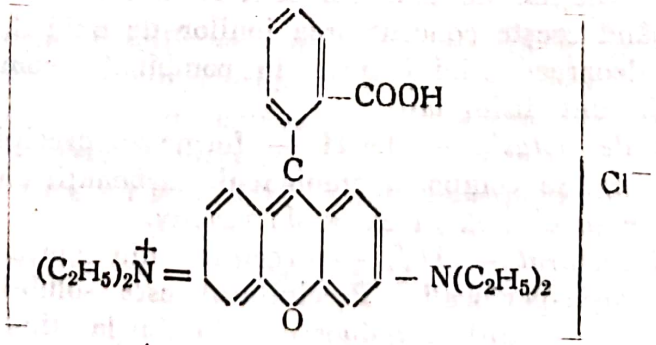
5) Zincul şi fierul reduc sărurile stibice la stibiu metalic (v. reacţia sărurilor stibioase).

6) Hidrogenul în stare născândă — H. — Combinaţiile atât cele stibice, cât şi cele stibioase, cu hidrogen în stare născândă, se reduc în hidrogen stibiat. Atomii de hidrogen cedează electroni stibiului până ce îl aduc dela Sb^{3+} sau Sb^{5+} la Sb^{3-} (cum este în SbH_3),



Conducând gazul printr'un tub încălzit, hidrogenul stibiat se descompune înaintea punctului încălzit (deosebire de As) şi se obţine o oglindă de stibiu metalic, cenuşie, mată, insolubilă în NaOCl (iarăşi deosebire de As). Trecând hidrogenul stibiat printr'o soluţie de azotat de argint, se obţine un precipitat negru de stibiură de argint Ag_3Sb.

7) Rodamina B (clorura de bis-(dietilamino) 2-7-carboxi-2'-fenil-9 fluoronium sau tetraetilrodamina).



Soluţia apoasă a acestui reactiv, colorată în roşu, prin adausul unei soluţii de Sb^{5+}, îşi schimbă culoarea devenind violetă-albastră. Culoarea se datoreşte

probabil produsului de oxidare al reactivului cu ionul Sb^{5+}. In analiză se obţine, deobicei, Sb^{3+}, care se poate oxida uşor cu un nitrit alcalin şi HCl; excesul de HNO_2 se descompune apoi prin încălzire. Lim. rec. = 0,5 γ Sb; lim. dil. = $1:10^5$.

Reactivul se prepară disolvându-l în proporţie de 0,05%, într'o soluţie de 15% KCl în HCl 2 *n*.

Bismutul — Bi

Numărul de ordine 83; greutatea atomică 209,00; valenţa 3 + şi 5 +.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de bismut colorează în verde deschis flacăra incoloră a unui bec de gaz; se lucrează cu baghetă de oxid de magneziu.

Sărurile de bismut încălzite pe cărbune în amestec cu carbonat alcalin, dau un grăunte de metal, cu o aureolă galbenă de Bi_2O_3.

Reacţiile ionului. Bismutul este un element cu caracter metalic pronunţat. El formează combinaţii în care se găseşte cationul trivalent Bi^{3+}. Combinaţiile propriu zise sunt stabile, numai în mediu puternic acid; în acest caz, soluţiile sunt limpezi. Sărurile de bismut nu se disolvă în apă din cauza hidrolizei puternice care are loc.

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2(H^+ + Cl^-)$$

Cationul Bi^{3+} se află în soluţie până la *p*H = 0, adică în soluţii mai concentrate decât soluţiile normale de acid;

la *p*H = 1—2, adică în soluţie deci- sau centinormală bismutul se află sub formă de radical bismutil BiO^+. Reacţia este reversibilă. Acidul în exces determină solubilizarea sărurilor bazice şi formarea de săruri simple solubile, pe când diluarea acidului cu apă, determină formarea sărurilor greu solubile, deoarece se micşorează concentraţia ionilor de hidrogen. Pe măsură ce se adaugă mai multă apă, hidroliza este mai avansată şi se separă săruri bazice de compoziţie variabilă. Bismutul pentavalent formează anioni bismutici, dintre care cel mai stabil este acidul metabismutic $HBiO_3$. Cationul bismutic este stabil numai în condiţii speciale.

1) Hidroxizii alcalini precipită hidroxidul de bismut alb, gelatnios, care, la fierbere, se transformă în hidroxid de bismutil galben.

$$(Bi^{3+} + 3NO_3^-) + 3(K^+ + OH^-) = Bi(OH)_3 + 3(K^+ + NO_3^-)$$

$$Bi(OH)_3 = H_2O + O = Bi - OH$$

$$S = 4{,}3 \cdot 10^{-31}$$

Hidroxizii formaţi se disolvă puţin în baze concentrate.

Aceste soluţii alcaline, tratate cu apă de clor, de brom sau perhidrol, separă un precipitat brun de bismutat de sodiu, combinaţie care corespunde bismutului pentavalent.

$$OBiOH + 3NaOH + Cl_2 = 2NaCl + 2H_2O + NaBiO_3$$

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — ca şi carbonaţii alcalini precipită săruri bazice.

$$(Bi^{3+} + 3NO_3^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = (HO)_2BiNO_3 + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

Acest precipitat este insolubil în exces de reactiv.

3) Cianura de potasiu — KCN — precipită, în urma hidrolizei, hidroxidul de bismut.

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + CN^-) + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3(K^+ + Cl^-) + 3HCN$$

4) Fosfatul disodic — Na_2HPO_4 — precipită, cu soluţiile sărurilor de bismut, în mediu slab acid, un fosfat terţiar de bismut, sub formă de pulbere albă, insolubilă în acid azotic diluat, şi greu solubilă în acid clorhidric.

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) = BiPO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + (H^+ + Cl^-)$$

$$S = 1{,}3 \cdot 10^{-23}$$

5) Bicromatul de potasiu — $K_2Cr_2O_7$ — adăugat la soluţia acidă a unei sări de bismut produce separarea bicromatului de bismutil, care este o pulbere galbenă. Excesul mare de acid împiedică formarea $(BiO)_2Cr_2O_7$, care se dizolvă în acizi minerali.

$$2(Bi^{3+}+3Cl^-)+(2K^+ + Cr_2O_7^{2-}) + 2H_2O \rightleftarrows (BiO)_2Cr_2O_7 + 4(H^+ + Cl^-)+2(K^+ + Cl^-)$$

Spre deosebire de bicromatul de plumb, acest precipitat este insolubil în hidroxizi alcalini.

6) Hidrogenul sulfurat — H_2S —. Trecând hidrogen sulfurat prin soluţia unei sări de bismut, se precipită sulfura de bismut, de culoare brună.

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Bi_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-)$$

$$S = 7{,}1 \cdot 10^{-61};\ \text{lim. rec.} = 2\,\gamma\,Bi;\ \text{lim. dil.} = 1:3 \cdot 10^6$$

Sulfura de bismut este insolubilă la rece în acizi minerali diluaţi. La cald se disolvă în acid clorhidric concentrat şi în acid azotic diluat. Este puţin solubilă în sulfuri alcaline concentrate, în care caz se formează sulfosăruri ($KBiS_2$).

7) Iodura de potasiu — KJ — adăugată la soluţia unei sări de bismut, formează, în primul rând, un precipitat negru de iodură bismutică; el este solubil în exces de reactiv, datorită formării complexului-tetraiodobismutatul de potasiu —; culoarea soluţiei este galbenă până la portocaliu

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + J^-) = BiJ_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$BiJ_3 + (K^+ + J^-) = \underbrace{K^+ + [BiJ_4]^-}$$

8) Stanitul alcalin — $K_2[Sn(OH)_4]$ sau K_2SnO_2 —, în mediu alcalin, reduce ionul de bismut la metal, sărurile stanoase oxidându-se la săruri stanice. Reacţia se execută în modul următor: La 0,5 ml soluţie de clorură stanoasă, proaspăt preparată, se adaugă încet şi agitând, o soluţie de hidroxid de potasiu, numai până la disolvarea complectă a precipitatului format la început; la aceasta, se adaugă soluţia de bismut neutralizată; se formează un precipitat negru de bismut metalic.

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(2K^+ + SnO_2^{2-}) + 6(K + OH^-) = 2Bi + 3(2K^+ + SnO_3^{2-}) + 6(K^+ + Cl^-) + 3H_2O$$

sau

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3K_2[Sn(OH)_4] + 6(K^+ + OH^-) = 2Bi + 3K_2[Sn(OH)_6] + 6KCl$$

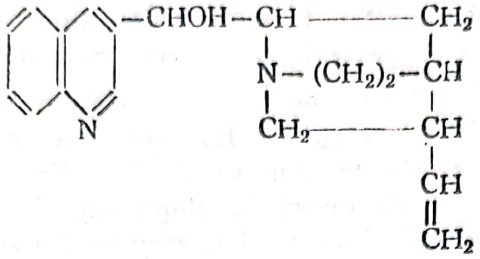
Arsenul, stibiul şi plumbul nu dau această reacţie. Lim. rec. = 1 γ Bi; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^4$.

Scanned with OKEN Scanner

9) Zincul şi fierul metalic reduc sărurile de bismut la bismut metalic, după reacţia:

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3Zn = 2Bi + 3(Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

10) Cinchonina



O soluţie apoasă, slab azotică a acestui alcaloid, căreia i se adaugă şi KJ, dă cu sărurile de bismut un precipitat portocaliu, specific pentru bismut.

Lim. rec. = 0,14 γ Bi; lim. dil. = 1 : 3,5 . 10^5. Au loc următoarele reacţii:

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + J^-) = BiJ_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

$$BiJ_3 + (K^+ + J^-) = (K^+ + [BiJ_4]^-)$$

$$(K^+ + [BiJ_4]^-) + (Cinc^+ + NO_3^-) = Cinc\,[BiJ_4] + (K^+ + NO_3^-)$$

Acest precipitat este tetraiodobismutatul de cinchonină. Soluţiile slab azotice ale multor altor alcaloizi sau baze organice, care conţin iodura de potasiu, dau cu sărurile de bismut precipitate identice.

11) Stanitul alcalin şi sărurile de plumb, dau o frumoasă reacţie indusă, de reducere a unei sări de bismut la bismut metalic, cu stanit alcalin, inducând şi reducerea ionilor Pb^{2+}, la plumb metalic. Mici cantităţi de bismut devin astfel vizibile prin depunerea plumbului. Reacţia inductoare s'a văzut mai înainte

$$2Bi^{3+} + 3\,[Sn(OH)_4]^{2-} + 6OH^- = 2Bi + 3Sn\,[(OH)_6]^{2-}$$

iar reacţia indusă este:

$$Pb^{2+} + [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^- = Pb + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

In acest mod, sensibilitatea reacţiei creşte de 100 de ori.

Lim. rec. = 0,01 γ Bi şi lim. dil. = 1 : 5 . 10^5.

Sarea de plumb se introduce ca soluţie saturată de $PbCl_2$.

12) Hexatiocianatocromiatul tripotasic — $K_3[Cr(SCN)_6]$ — în soluţii concentrate, formează o sare greu solubilă de bismut, colorată în roşu-cărămiziu:

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3K^+ + [Cr(SCN)_6]^{3-} = Bi\,[Cr(SCN_8] + 3(K^+ + Cl^-)$$

Reacţia se conduce astfel: pe o hârtie de filtru, se pune o picătură din sarea de bismut, se usucă, se adaugă o picătură dintr'o soluţie alcoolică de reactiv (3%). După uscare, se adaugă o picătură de acid sulfuric 1:2. Lim. rec. = 0,4 γ Bi; lim. dil. = 1:3,1 . 10^4.

Vanadiu — V

Numărul de ordine 23; greutatea atomică 50,95; valenţa 2+, 3+, 4+, 5+.

Reacţii pe cale uscată. Perla de borax, în flacăra oxidantă, este incoloră, iar în flacăra reducătoare, verde.

Reacţiile ionului. Vanadiul, are valenţa variabilă dela 2 + la 5 +. Combinaţiile lui cele mai stabile sunt cele în care este trivalent şi pentavalent;

vanadiul se prezintă sub formă de cation, în combinaţiile în care se află în trepte inferioare de valenţă şi sub formă de anion, în combinaţiile în care se află în trepte superioare de valenţă.

Cationul bivalent se aseamănă, la combinaţii, cu ionul feros, dar sărurile lui sunt mult mai oxidabile, astfel, încât soluţiile, chiar acide, trebue păstrate în absenţa aerului, pentru a se evita oxidarea. Soluţiile care cuprind ionul vanados (V^{2+}) sunt de culoare violetă.

Cationul vanadic V^{3+} şi sărurile lui amintesc combinaţiile cromului. Soluţiile combinaţiilor sunt violete sau verzi. Sărurile vanadiului bivalent şi trivalent sunt reducătoare, oxidându-se la etape superioare de valenţe. Vanadiul tetravalent formează anioni hipovanadici; sărurile lui sunt albastre în soluţie, corespunzând acidului H_2VO_3 şi combinaţiilor de vanadil VO^{2+}.

In vanadaţi, vanadiul funcţionează cu valenţa maximă cinci. Se cunosc acizii orto-, meta- şi pirovanadici cum şi o serie de acizi polivanadici (isopoliacizi).

$V_2O_7H_3^-$ portocaliu; $V_5O_{16}H_3^{4-}$, etc.

acidul pirovanadic sau divanadic — acidul polivanadic

1) Clorura de amoniu — NH_4Cl — solidă, adăugată unei soluţii amoniacale de divanadat alcalin, formează monovanadatului de amoniu, crae este un precipitat alb.

$$(4Na^+ + V_2O_7^{4-}) + 4(NH^+ + Cl^-) = 2NH_4VO_3 + 4(Na^+ + Cl^-) + H_2O + 2NH_3$$

divanadat tetrasodic

Monovanadatul de amoniu sau metavanadatul de amoniu nu este solubil în exces de reactiv.

2) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — precipită, în soluţii neutre, monovanadatul mercuros alb, solubil în acid azotic.

$$2(Na^+ + VO_3^-) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg_2(VO_3)_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

3) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită, în soluţiile neutre, monovanadatului de argint de culoare portocalie-roşie.

$$(Na^+ + VO_3^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgVO_3 + (Na^+ + NO_3^-)$$

$$S = 5{,}0 \cdot 10^{-7}$$

4) Acetatul de plumb — $(CH_3 . COO)_2Pb$ — formează, în soluţii neutre, un precipitat galben de monovanadat de plumb.

$$2(Na^+ + VO_3^-) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = Pb(VO_3)_2 + 2(Na^+ + CH_3 . COO^-)$$

5) Apa oxigenată — H_2O_2 — adăugată la o soluţie de vanadat şi acid sulfuric, colorează soluţia în roşu-brun, cu formare de metapervanadat. Combinaţia este insolubilă în eter.

6) Reacţii de reducere. a) Hidrogenul sulfurat — H_2S —. Trecând hidrogen sulfurat printr'o soluţie acidă de acid vanadic, soluţia se colorează în albastru; are loc o reducere a ionului pentavalent la tetravalent.

b) Zincul metalic — Zn — reduce sărurile vanadice din pentavalente la săruri tetravalente (albastre), trivalente (verzi), până la bivalente

(violete). Reacţia de reducere cu zinc metalic este însoţită de apariţia culorilor: albastru, verde şi violet.

$$V_2O_5 + Zn + 6(H^+ + Cl^-) = V_2O_2Cl_4 + (Zn^{2+} + 2Cl^-) + 3H_2O$$

albastru

$$V_2O_2Cl_4 + Zn + 4(H^+ + Cl^-) = 2(V^{3+} + 3Cl^-) + (Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2H_2O$$

verde

$$2(V^{3+} + 3Cl^-) + Zn = 2(V^{2+} + 2Cl^-) + (Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

violet

c) Anhidrida sulfuroasă — SO_2 — reduce acizii polivanadici la săruri de divanadil, albastre.

$$V_2O_5 + SO_2 + 4(H^+ + Cl^-) = 2VO^{2+} + 4Cl^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

albastru

In mod analog are loc reducerea cu *acid bromhidric* şi *acid oxalic.*

d) Iodura de potasiu — KJ — reduce vanadaţii la săruri trivalente, verzi.

$$V_2O_5 + 4(K^+ + J^-) + 10(H^+ + Cl^-) = 2(V^{3+} + 3Cl^-) + 2J_2 + 4(K^+ + Cl^-) + 5H_2O$$

Coloraţia verde apare după îndepărtarea iodului, prin fierbere.

7) Sulfura de amoniu — $(NH_4)_2S$ — nu precipită soluţiile de vanadat, dar dă o coloraţie roşie-cireşie, datorită formării sulfovanadaţilor solubili.

$$(3Na^+ + VO_4^{3-}) + 4(2NH_4^+ + S^{2-}) + 4H_2O = (3Na^+ + VS_4^3) + 8(NH_4^+ + OH^-)$$

Din această soluţie, acidul sulfuric diluat descompune sulfovanadatul roşu şi precipită pentasulfura de vanadiu brună.

$$2(3Na^+ + VS_4^{3-}) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = V_2S_5 + 3(2Na^+ + SO_4^{2-}) + 3H^2S$$

Prin descompunerea sulfovanadatului, rezultă şi hidrogen sulfurat; acesta reduce o parte din vanadiu, astfel încât precipitarea pentasulfurei de vanadiu nu este completă şi filtratul se colorează în albastru.

Sulfurile alcaline se comportă în mod analog.

Molibden — Mo

Numărul de ordine 42; greutatea atomică 95,95; valenţa 2+, 3+, 4+, 5+, 6+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de molibden încălzite pe cărbune, cu sau fără carbonat de sodiu, dau un grăunte metalic cenuşiu, cu o aureolă albă de trioxid de molibden MoO_3.

Perla de borax a sărurilor de molibden are, după concentraţie, în flacăra oxidantă la cald culoarea galbenă-brună până la galben, iar la rece, galbenă-verde până la incolor. In flacăra reducătoare este colorată în brun închis la cald, iar la rece verde-iarbă.

Reacţiile ionului. Molibdenul se caracterizează prin mari variaţii de valenţă, având combinaţii în care este dela bivalent la hexavalent. Cele mai stabile combinaţii sunt cele ale molibdenului hexavalent; acestea sunt molibdaţii. Molibdaţii normali (Me_2MoO_4) sunt stabili numai în mediu alcalin. In soluţii acide are loc condensarea moleculei normale simple, formându-se acizi polimolibdenici. Ca exemplu se dau ionii: ionul acidului trimolibdenic: $Mo_3O_{11}^{4-}$, ionul acidului hexamolibdenic: $Mo_6O_{21}^{5-}$, etc.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii molibdenici şi polimolibdenici sunt incolori. Ionii cu valenţă inferioară, sunt coloraţi diferit. Formele inferioare de valenţă se oxidează uşor, trecând în forme cu valenţă superioară; deasemenea, şi reacţiile de reducere au loc cu uşurinţă. Trecerea dela o valenţă la alta se face cu schimb de culoare. Astfel, reducând o clorură acidă de molibden în soluţie de acid clorhidric, se obţine succesiv seria întreagă de combinaţii, sub formă de complecşi:

VI	V	IV	III	II
$[MoO_3Cl_2]^{2-}$	$[MoOCl_5]^{2-}$	$[MoO_2Cl_4]^{4-}$	$[MoCl_6]^{3-}$	$[Mo_2Cl_4(OH)_2]^{2-}$
incolor	verde	brun	roşu	galben

1) Acidul clorhidric — HCl — diluat, şi în mod analog acizii azotic şi sulfuric, precipită din soluţii concentrate de molibdat, acidul molibdenic alb, care se disolvă în exces de acid.

Acidul fosforic disolvă precipitatul alb de H_2MoO_4 formând un complex galben, care este acidul fosfomolibdenic: $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$.

2) Acidul sulfuric concentrat — H_2SO_4 —. Evaporând într'o capsulă o sare de molibden cu H_2SO_4 concentrat, se obţine, aproape la uscare, albastrul de molibden; acesta este un molibdat de molibden; pentavalent; compusul are aproximativ compoziţia: $(MoO_2)_2(MoO_4) \cdot 6H_2O$ (în stare solidă). Reziduul din capsulă, obţinut prin evaporare, este colorat în albastru intens.

3) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — precipită, în soluţii neutre, molibdatul mercuros alb.

$$(2NH_4^+ + MoO^{2-}) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg_2MoO_4 + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

4) Acetatul de plumb — $(CH_3 \cdot COO)_2Pb$ — precipită, în soluţii neutre, molibdatul de plumb: $PbMoO_4$.

5) Apa oxigenată — H_2O_2 — oxidează în soluţii amoniacale acidul molibdenic la permolibdat. Se evaporă, la uscare într'o capsulă, o soluţie de molibdat şi se tratează cu amoniac concentrat şi apă oxigenată. Se obţine o coloraţie roşie, datorită permolibdatului de amoniu format: $(NH_4)_2MoO_5$.

6) Sulfocianura de potasiu — KSCN — dă un complex colorat. Se reduce o soluţie slab acidă de molibdat, adăugându-se clorură stanoasă, apoi sulfocianură de potasiu. Se obţine o coloraţie roşie foarte intensă, datorită următoarei combinaţii: $K_3[Mo(SCN)_6]$ hexatiocianato-molibdatul tripotasic, provenind dela molibdenul trivalent.

Scuturând soluţia cu eter, acesta extrage combinaţia colorată. Astfel, concentrându-se culoarea într'un volum mai mic, reacţia devine mai sensibilă. Reacţia se poate face pe hârtie de filtru (Tananaev)

lim. rec. = 0,1 γ Mo; lim. dil. : 1 : 5 . 10^5

7) Hidrogenul sulfurat — H_2S —. Soluţiile acide de molibdat sunt reduse de hidrogenul sulfurat, iniţial apărând o coloraţie albastră, apoi precipitând sulfura molibdenică de culoare brună-neagră, dacă precipitarea se face la presiune.

$$(2Na^+ + MoO_4^{2-}) + 3(2H^+ + S^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = MoS_3 + 2(Na^+ + Cl^-) + 4H_2O$$

Sulfura molibdenică se disolvă în sulfură de amoniu, formând sulfomolibdatul de amoniu, care trece în soluţie, cu o culoare roşie.

$$MoS_3 + (2NH_4^+ + S^{2-}) = (2NH_4^+ + MoS_4^{2-})$$

Trecând hidrogen sulfurat printr'o soluţie alcalină, nu are loc nicio pre-

cipitare, însă soluţia devine roşie, datorită sulfomolibdatului format. Din soluţiile roşii de sulfomolibdat, acizii precipită sulfura molibdenică brună la $pH < 6$.

$$(2NH_4^+ + MoS_4^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = MoS_3 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + H_2S$$

8) Zincul metalic — Zn —, în prezenţa acizilor, reduce sărurile molibdenului hexavalent; soluţia se colorează, devenind întâi albastră, apoi verde şi la urmă brună. In mod analog se comportă şi alţi reducători, cum este clorura stanoasă. Anhidrida sulfuroasă reduce numai soluţiile neutre sau foarte slab acide ale ionului hexavalent, colorându-le în albastru.

Wolfram — W

Numărul de ordine 74; greutatea atomică 183,92; valenţa 2+, 3+, 4+, 5+, 6+.

Reacţii pe cale uscată. Perla de borax este incoloră în flacăra oxidentă, şi albastră în flacăra reducătoare. Dacă se adaugă urme de sulfat feros la perla redusă, se obţine o culoare frumoasă, roşu-sânge.

Reacţiile ionului. Wolframul, element din aceeaşi subgrupă cu molibdenul, are multe proprietăţi asemănătoare cu acest element, cum este de exemplu proprietatea de a funcţiona cu valenţă variabilă; în combinaţii wolframul este dela bivalent la hexavalent. Singurele combinaţii stabile ale wolframului sunt cele ale ionului hexavalent. In mediu puternic acid există cationi W^{6+}; mai stabil este anionul acidului normal wolframic H_2WO_4. Sărurile sunt stabile în mediu puternic alcalin. Prin condensarea, în mediu acid, a acestui anion simplu, se formează acizii poliwolframici, foarte stabili (exemplu de isopoliacizi).

$$7H^+ + 6WO_4^{2-} = (HW_6O_{21})^{5-} + 3H_2O$$

1) Acidul clorhidric diluat, *acidul sulfuric,* şi *acidul azotic* determină precipitarea din soluţiile de wolframaţi, a acidului wolframic hidratat: $H_2WO_4 . H_2O$, care este un precipitat alb. Acidul tartric împiedică reacţia. Precipitatul este stabil numai în mediu acid, căci spălat cu apă sau în suspensie în apă, trece uşor în soluţii coloidale.

2) Acidul fosforic — H_3PO_4 —, adăugat cu încetul separă, în primul moment, precipitatul alb de acid wolframic $H_2WO_4 . H_2O$. Continuând adăugarea acidului fosforic, precipitatul se disolvă cu formarea unui acid complex fosfowolframic

$$H_7[P(W_2O_7)_6]$$

Ca şi acidul fosfomolibdenic, acidul fosfowolframic este un reactiv pentru metalele alcaline, alcaloizi, etc.

3) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — precipită în soluţii neutre de wolframat, wolframatul mercuros, care este un precipitat alb, solubil în acizi cu formare de acid wolframic

$$(2Na^+ + WO_4^{2-}) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg_2WO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

4) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită deasemenea un wolframat de argint, alb.

$$(2Na^+ + WO_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2WO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$S = 5{,}2 . 10^{-10}$$

5) *Acetatul de plumb* — $(CH_3 . COO)_2Pb$ — formează, cu soluţiile alcaline de wolframat, un precipitat alb, wolframatul de plumb:

$$(2Na^+ + WO_4^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = PbWO_4 + 2(Na^+ + CH_3 . COO^-)$$

$$S = 1{,}1 . 10^{-17}.$$

6) Hidrogenul sulfurat — H_2S —. Trecând hidrogen sulfurat printr'o soluţie acidă de wolframat, nu are loc nicio precipitare, iar după un timp mai îndelungat de trecere soluţia se colorează în albastru, în urma reducerii wolframului hexavalent la forme inferioare de valenţă.

7) Sulfura de amoniu, sulfurile alcaline şi hidrogenul sulfurat, în mediu alcalin, formează sulfowolframaţi solubili: Me_2WS_4. Soluţiile acestor sulfowolframaţi alcalini precipită trisulfura de wolfram brună-şocolat peste $pH = 4$, prin acidulare cu HCl sau H_2SO_4.

$$(2Na^+ + WO_4^{2-}) + 4(2NH_4^+ + S^{2-}) + 4H_2O = (2Na^+ + WS_4^{2-}) + 8(NH_4^+ + OH^-)$$

$$(2Na^+ + WS_4^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = WS_3 + (2Na^+ + SO_4^{2-}) + H_2S$$

Trisulfura de wolfram se disolvă uşor în sulfură de amoniu, trecând în anionul WS_4^{2-}.

8) Reacţii de reducere. Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — reduce wolframaţii, iniţial cu apariţia unei culori galbene. Dacă se adaugă mai departe, acid clorhidric şi se încălzeşte, se obţine un precipitat colorat albastru, numit albastru de wolfram. Acesta este o sare a acidului wolframic cu wolfram pentavalent. Obţinerea albastrului de wolfram este cea mai sensibilă reacţie pentru acidul wolframic.

Hidrogenul în stare născândă — H — reduce soluţia unui wolframat, obţinându-se o culoare albastră, care trece prin violet, roşu-brun, galben, verde, după diferitele grade de reducere care au loc. Reacţia are loc prin adăugarea la soluţia de wolframat a unui mare exces de acid şi zinc sau staniu metalic.

Selen — Se

Numărul de ordine 34; greutatea atomică 78,96; valenţa 2+, 4+, 6+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile de selen introduse în flacăra incoloră pe o baghetă de oxid de magneziu, o colorează în albastru palid.

Incălzind pe cărbune combinaţiile de selen, în amestec de carbonat, se obţine un miros displăcut de ridichi pătrunde. In masa topită se formează seleniura de sodiu Na_2Se.

Punând o porţiune din rezidiul de pe cărbune pe o lamă de argint umectată cu apă, se obţine o pată brună (reacţia heparului): seleniura de sodiu, în prezenţa apei, formează seleniura de argint brună.

Descompunând în flacăra reducătoare combinaţiile de selen pe o baghetă de oxid magneziu, se capătă pe fundul unei capsule reci, un depozit roşu de selen metalic. Disolvând depozitul în acid sulfuric concentrat, se obţine o culoare verde în absenţa urmelor de apă, şi o culoare roşie în prezenţa apei.

Reacţiile ionului. Selenul este deasemenea un element cu valenţă variabilă. In soluţiile puternic acide, există cationii tetra- şi hexavalenţi. In formă bivalentă, combinaţia HSeCN are proprietăţi analoage sulfocianurilor. Pentru formele superioare de valenţă, sunt mai stabili anionii: selenios SeO_3^{2-} şi selenic SeO_4^{2-}, analogi anionilor corespunzători ai sulfului. Acidul selenios este mai nestabil decât acidul sulfuros; el se reduce uşor la selen metalic. Seleniţii alcalini

Scanned with OKEN Scanner

sunt solubili, spre deosebire de seleniții metalelor grele care sunt greu solublii. Acidul selenic corespunde valenței maxime a selenului. El are proprietăți analitice asemănătoare cu ale acidului sulfuric.

Reacțiile ionului selenios:

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S — trecând prin soluții acide de selenit alcalin, formează un precipitat galben, compus din selen și sulf elementar.

$$(2Na^+ + SeO_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) + 2(2H^+ + S^{2-}) = Se + 3H_2O + 2(Na^+ + Cl^-) + 2S$$

Precipitatul galben se disolvă ușor în sulfură de amoniu.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită din soluțiile seleniților, selenitul de argint, care este un precipitat alb, cristalin.

$$(2Na^+ + SeO_3^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2SeO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

3) Acetatul de plumb — $(CH_3.COO)_2Pb$ — formează cu ionul selenios un precipitat alb, cristalin, greu solubil, de selenit de plumb.

4) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează, în soluții neutre de selenit, un selenit de bariu, sub formă de precipitat alb, solubil în acizi diluați

$$(2Na^+ + SeO_3^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaSeO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

5) Sulfatul de cupru — $CuSO_4$ — precipită, la fierbere, selenitul de cupru greu solubil în apă; acesta este un precipitat cristalin, albastru și solubil în acizi.

$$(2Na^+ + SeO_3^{2-}) + (Cu^{2+} + SO_4^{2-}) = CuSeO_3 + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

6) Reacții de reducere. — Anhidrida sulfuroasă — SO_2 — precipită, în soluții acide, atât la cald cât și la rece, selen metalic, în urma reducerii la selen metalic a anionului selenios.

$$(2H^+ + SeO_3^{2-}) + 2SO_2 + H_2O = Se + 2(2H^+ + SO_4^{2-})$$

lim. dil. = $1:1{,}5.10^5$

— Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — precipită selenul, în mediu puternic acid, sub formă de pulbere roșie, care prin fierbere se înnegrește.

$$(2H^+ + SeO_3^{2-}) + 2(Sn^{2+} + 2Cl^-) + 4(H^+ + Cl^-) = Se + 2(Sn^{4+} + 4Cl^-) + 3H_2O$$

— Sulfatul feros — $FeSO_4$ — în prezența acidului sulfuric, precipită deasemenea selen metalic.

$$(2H^+ + SeO_3^{2-}) + 4(Fe^{2+} + SO_4^-) + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = Se + 2(2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}) + H_2O$$

— Acidul iodhidric — HJ —. Adăugând la o soluție de selenit, acid iodhidric în exces, sau iodură de potasiu în mediu acid, se separă la rece selen elementar roșu.

$$(2H^+ + SeO_3^{2-}) + 4(H^+ + J^-) = Se + 2J_2 + 3H_2O$$

— Zincul metalic — Zn — precipită, din soluții acide, selenul roșu.

$$(2H^+ + SeO_3^{2-}) + 2Zn + 4(H^+ + Cl^-) = Se + 2(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 3H_2O$$

Reacțiile ionului selenic:

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S — nu produce nicio schimbare la rece;

Scanned with OKEN Scanner

la fierbere însă, soluția acidă de seleniat separă sulf, în urma reducerii acidului selenic la acid selenios.

$$(2H^+ + SeO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-}) = (2H^+ + SeO_3^{2-}) + S + H_2O$$

Dacă se continuă trecerea hidrogenului sulfurat, se obține un precipitat galben de selen și sulf, ca în cazul seleniților.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la o soluție de seleniat, formează un precipitat alb, cristalin, de seleniat de argint.

$$(2Na^+ + SeO_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2SeO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

3) Acetatul de plumb — $(CH_3 . COO)_2Pb$ — formează, în soluții neutre, seleniatul de plumb, care este un precipitat alb, cristalin, solubil în acizi.

$$(2Na^+ + SeO_4^{-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = PbSeO_4 + 2(CH_3 . COO^- + Na^+)$$

4) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează un precipitat alb de seleniat de bariu, greu solubil în apă și în acizi diluați.

$$(2Na^+ + SeO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaSeO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

5) Reacții de reducere. — Anhidrida sulfuroasă — SO_2 — reduce anionul selenic la selen metalic, numai la fierbere și în prezența acidului clorhidric, care trece prin ionul selenios, ajungând la un precipitat roșu, caracteristic, de selen elementar.

$$(2H^+ + SeO_4^{2-}) + 3SO_2 + 2H_2O = Se + 3(2H^+ + SO_4^{2-})$$

— Acidul iodhidric — HJ — reduce anionul selenic la selen metalic, cu separare de iod elementar în soluții puternic clorhidrice (30% HCl), la fierbere.

$$(2H^+ + SeO_4^{2-}) + 6(H^+ + I^-) = Se + 3\ I_2 + 4H_2O$$

17 Telur — Te

Numărul de ordine 52, greutatea atomică 127,61; valența 2+, 4+, 6+.

Reacții pe cale uscată. Combinațiile de telur încălzite pe o baghetă de oxid de magneziu se reduc la telur metalic, care se prinde pe fundul unei eprubete umplute cu apă. Se scutură telurul metalic de pe fundul eprubetei, într'o altă eprubetă și se adaugă acid sulfuric concentrat. Se obține o culoare roșie-carmin (diferență de selen). Dacă se adaugă apă, se separă telur metalic negru.

Reacțiile ionului. Acest element formează, deasemenea, combinații cu valențe diferite. Combinațiile sunt asemănătoare cu ale selenului, numai că sunt mult mai instabile. In forma tetra- și hexavalentă, mai stabili sunt anionii, dar și aceștia hidrolizează separând, în cazul acidului teluros, bioxidul de telur; în cazul acidului teluric, care este un acid foarte slab, are loc condensarea în soluție, și se separă produși coloidali, care formează soluții lăptoase. Din ambele forme de valență, prin reducători, se poate precipita telurul elementar.

1) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, în soluții acide, un amestec brun de telur și sulf ca și în cazul seleniților; acest precipitat este solubil în sulfură de amoniu.

2) Reacții de reducere. — Anhidrida sulfuroasă — SO_2 — reduce

Scanned with OKEN Scanner

soluţiile teluriţilor, la telur metalic negru numai în prezenţă de puţin acid clorhidric. In soluţii puternic acide, reducerea nu are loc nici la cald.

$$(2H^+ + TeO_3^{2-}) + 2SO_2 + H_2O \rightleftarrows Te + 2(2H^+ + SO_4^{2-})$$

— Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — precipită imediat, în soluţii acide, telurul negru.

$$(2H^+ + TeO_3^{2-}) + 2(Sn^{2+} + 2Cl^-) + 4(H^+ + Cl^-) = Te + 2(Sn^{4+} + 4Cl^-) + 3H_2O$$

— Zincul metalic — Zn — şi, în mod analog, fierul, staniul, cuprul, etc., precipită telurul negru.

$$(2H^+ + TeO_3^{2-}) + 2Zn + 4(H^+ + Cl^-) = Te + 2(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 3H_2O$$

3) Acidul clorhidric — HCl — precipită acidul teluros alb, care spre deosebire de acidul selenios este uşor solubil în exces de reactiv.

$$(TeO_3^{2-} + 2Na^+) + 2(H^+ + Cl^-) = H_2TeO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Reacţiile ionului teluric:

1) Acidul clorhidric — HCl — concentrat reduce, la fierbere acidul telu-ric la acid teluros cu degajare de clor.

$$(2H^+ + TeO_{24}^-) + 2(H^+ + Cl^-) = H_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Dacă se diluează soluţia, se precipită acidul teluros.

2) Hidrogenul sulfurat — H_2S — reduce acidul teluric la telur metalic; se obţine un precipitat negru, care este un amestec de telur şi sulf şi care se disolvă în sulfură de amoniu.

$$(2H^+ + TeO_4^{2-}) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Te + 3S + 4H_2O$$

3) Acetatul de plumb — $(CH_3 . COO)_2Pb$ — precipită ionul teluric sub formă de telurat de plumb; un precipitat alb, greu solubil.

$$(2Na^+ + TeO_4^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH . COO^-) = PbTeO_4 + 2(Na^+ + CH_3COO^-)$$

4) Iodura de potasiu — KJ —, în soluţie clorhidrică, nu precipită din soluţiile teluriţilor, decât la cald şi pentru concentraţii mai mari de TeO_4^{2-}.

$$(2H^+ + TeO_4^{2-}) + 4(H^+ + I^-) \rightleftarrows TeI_4 + 3H_2O$$

Echilibrul este deplasat spre dreapta cu creşterea temperaturii şi a concentraţiei ionului TeO_4^{2-}, deaceea numai în aceste condiţii apare un precipitat galben de TeJ_4. La rece şi la concentraţii mai mici, soluţia se colorează în roşu-brun sau galben-brun.

18 Ruteniu — Ru

Numărul de ordine 44; greutatea atomică 101,7; valenţa 1+, 2+, 3+, 4+, 6+, 8+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzind combinaţiile ruteniului pe cărbune, sau pe o baghetă de oxid de magneziu, cu azotat de potasiu sau cu un amestec de azotat de potasiu şi hidroxid de sodiu, se obţine o masă brună.

Reacţiile ionului. In combinaţiii elui, ruteniul este bi-, tri-, tetra-, hexa- şi octovalent. In soluţii acide, se găseşte cationul formelor inferioare de valenţă Ru^{4+} şi Ru^{3+}. In soluţii alcaline, se găseşte anionul rutenic: RuO_4^{2-}

care formează rutenaţi: Na_2RuO_4. Prin acidularea acestor soluţii, se obţine un amestec de RuX_3 şi RuX_4, Ruteniul heptavalent se află în perrutenaţi: $MeRuO_4$. In RuO_4, ruteniul este octovalent.

1) Hidroxizii alcalini — KOH şi NaOH — adăugaţi la cald, cu picătura, la o soluţie acidă de rutenat (când în soluţie se află în prezenţă $RuCl_3$ şi $RuCl_4$ formează un precipitat brun-negru de $Ru(OH)_3$ şi $Ru(OH)_4$; acest precipitat este insolubil în exces de reactiv şi solubil în acid clorhidric la fierbere, cu formare de amestecuri de cloruri.

$$(Ru^{3+}+3Cl^-)+(Ru^{4+}+4Cl^-+7(Na^++OH^-)=Ru(OH)_3+Ru(OH)_4+7(Na^++Cl^-)$$

Dacă se adaugă hidroxid de potasiu, în exces, la rece, soluţia se deschide la culoare, în urma formării rutenatului; precipitatul negru de hidroxizi se obţine numai la fierbere.

2) Hidrogenul sulfurat — H_2S — determină formarea unei sulfuri de ruteniu neagră, insolubilă în polisulfuri. In soluţiile de Ru^{4+} se formează RuS_2, iar în soluţie de Ru^{6+} se formează RuS_3 de culoare brună.

3) Clorura titanoasă — $TiCl_3$ — formează, în soluţiile acide de ruteniu, o coloraţie albastră, corespunzând formei mono- şi bivalente a metalului. După fierbere îndelungată, se precipită metalul.

4) Zincul metalic — Zn — precipită, la fierbere, ruteniul metalic

$$(Ru^{3+}+3Cl^-)+3Zn=2Ru+3(Zn^{2+}+2Cl^-)$$

5) Clorura stanoasă — $SnCl_2$ — adăugată unei soluţii de sare de ruteniu, formează o purpură brună.

19. Rodiu — Rh

Numărul de ordine 45; greutatea atomică 102,91; valenţa 2+, 3+, 4+.

Reacţii pe cale uscată. Incălzite pe cărbune, combinaţiile de rodiu se reduc uşor la metal.

Incălzite pe o lamă de platină cu pirosulfat de potasiu, combinaţiile de rodiu dau o masă, care la cald este roşie, iar la rece, galbenă.

Reacţiile ionului. Dintre metalele din grupa platinei, rodiul este singurul care se întâlneşte în soluţie, constant trivalent, sub formă de cation Rh^{3+}, sau sub formă de anioni complecşi, de tipul: $[RhX_6]^{3-}$.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH —, adăugat în cantităţi mici precipită imediat hidroxidul de rodiu galben, care se disolvă uşor în exces de reactiv şi în acid acetic.

$$(2Rh^{3+}+3SO_4^{2-})+6(Na^++OH^-)=2Rh(OH)_3+3(2Na^++SO_4^{2-}).$$

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — precipită în soluţii concentrate, în prezenţă de cloruri, o cloropentammină, combinaţie galbenă cristalină, solubilă în acid clorhidric.

$$(Rh^{3+}+3Cl^+)+5(NH_4^++OH^-)=[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2+5H_2O$$

3) Carbonaţii alcalini — Na_2CO_3, K_2CO_3 — precipită, la fierbere, hidroxidul de rodiu galben, care este solubil în acid clorhidric, la fierbere.

$$(2Rh^{3+}+3SO_4^{2+})+3(2Na^++CO_3^{2-})+3H_2O=2Rh(OH)_3+3CO_2+3(Na^++SO_4^{2-})$$

4) Hidrogenul sulfurat — H_2S —. Prin trecerea unui curent de hidrogen

sulfurat, încet la rece şi repede la cald, se precipită sulfura de rodiu, brună; ea este insolubilă în sulfuri alcaline şi polisulfură de amoniu, în acid clorhidric concentrat şi în acid azotic.

$$(2Rh^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Rh_2S_3 + 3(2H^+ + SO_4^{2-})$$

5) Azotitul de potasiu — KNO_2 — precipită hexanitrorodiatul de potasiu sub formă de precipitat galben deschis, solubil în acid clorhidric

$$(2Rh^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 12(K^+ + NO_2^-) = 2K_3[Rh(NO_2)_6] + 3(2K^+ + SO_4^{2-})$$

6) Zincul metalic — Zn — precipită din soluţiile de rodiu, metalul, ca o pulbere neagră.

$$2(Rh^{3+} + 3Cl^-) + 3Zn = 2Rh + 3(Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

20. Paladiu — Pd

Numărul de ordine 46; greutatea atomică 106,7; valenţa 2+, 4+.

Reacţii pe cale uscată. Încălzite pe cărbune, sărurile de paladiu se reduc uşor la paladiu metalic.

Reacţiile ionului. Cele mai stabile combinaţii sunt cele paladoase; ele sunt parţial solubile în apă, dând când sunt concentrate, soluţii colorate brune sau roşii-brune; în diluţie mare, soluţiile sunt galbene.

Sărurile paladice, mai puţin stabile, se reduc cu uşurinţă la săruri paladoase. Mai stabili decât cationul Pd^{4+}, sunt ionii complecşi corespunzători acestui grad de valenţă. Aşa, de exemplu disolvând paladiu în acid clorhidric, nu se obţine o tetraclorură, ci acidul hexacloropaladic: $H_2[PdCl_6]$.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — formează, la fierbere, un precipitat voluminos, roşu-brun, de hidroxid palados.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Pd(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Adăugând imediat exces de reactiv, la rece, precipitatul se poate disolva obţinându-se, o soluţie galbenă, care se datoreşte probabil formării unui paladit solubil.

2) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — adăugat în cantitate mică unei soluţii de sare paladoasă, formează un precipitat roşu de tetracloropaladat (II) de tetraamminopaladiu (II), care, la adăugare de amoniac în exces, se disolvă, trecând în clorura tetraamminopaladoasă solubilă.

$$2(Pd^{2+} + 2Cl^-) + 4(NH_4^+ + OH^-) = [Pd(NH_3)_4]\,[PdCl_4] + 4H_2O$$

$$[PdCl_4]\,[Pd(NH_3)_4] + 4(NH_4^+ + OH^-) = 2\,\underbrace{[Pd(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-} + 4H_2O.$$

Adăugând acid clorhidric soluţiei care conţine complexul, se obţine un precipitat galben cristalin, de clorura diaminopaladioasă, $[PdCl_2(NH_3)_2]$.

3) Clorura de potasiu — KCl — precipită, în prezenţa apei de clor sau a acidului azotic, deci după o prealabilă oxidare a ionului palados la paladic, hexacloropaladatul de potasiu care este un precipitat galben-brun, cristalin.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + HOCl + (H^+ + Cl^-) = (Pd^{4+} + 4Cl^-) + H_2O$$

$$(Pd^{4+} + 4Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-) = K_2[PdCl_6]$$

Reacţia se poate efectua analog şi cu clorura de amoniu.

4) Iodura de potasiu — KJ — precipită ionul palados sub formă de iodură paladoasă; un precipitat negru, care se disolvă în exces de reactiv, formând un complex solubil, de culoare brună, închisă.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + I^-) = 2K^+ + [PdI_4]^{2-}$$

$$PdI_2 + 2(K^+ + I^-) = 2K^+ + [PdI_4]^{2-}$$

5) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită sulfura paladoasă neagră, care este insolubilă în sulfuri alcaline şi în polisulfură de amoniu, cum şi în acizi diluaţi.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + S^{2-}) = PdS + 2(H^+ + Cl^-)$$

6) Oxidul de carbon — CO — reduce sărurile paladoase, în soluţii slab alcaline (în prezenţă de acetat de sodiu), la paladiu metalic negru.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + CO + H_2O = Pd + 2(H^+ + Cl^-) + CO_2$$

deaceea pentru detectarea oxidului de carbon în aer, se foloseşte această reacţie. Detectorii au o hârtie de filtru îmbibată în clorură paladoasă. In prezenţa oxidului de carbon, hârtia se înnegreşte.

21. Osmiu — Os

Numărul de ordine 76; greutatea atomică 190,2; valenţa 2+, 4+, 6+, 8+.

Reacţii pe cale uscată. Sărurile sau aliajele de osmiu, încălzite cu azotat de potasiu, dau un miros caracteristic, datorit tetroxidului OsO_4 format şi care este volatil.

Reacţiile ionului. Acest element se caracterizează, deasemenea, prin valenţe variabile. O combinaţie stabilă este OsO_4, substanţă volatilă, care se topeşte la 40°C şi fierbe la 129°C. Ea are un miros caracteristic şi este corozivă, atacând în special ochii. OsO_4 se reduce uşor, mai ales în prezenţa substanţelor organice, la metal şi OsO_2. Această reacţie este reversibilă, căci, prin oxigenul din aer, OsO_2 trece în OsO_4.

Trioxidul de osmiu este cunoscut în soluţii alcaline sub formă de osmiaţi.

Cationii de osmiu sunt mai puţin stabili, căci hidrolizează astfel încât în soluţii se găsesc anionii care sunt mai stabili.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — împreună cu o soluţie de hexaclorosmiat de potasiu, formează la cald, hidroxidul de osmiu negru, care se disolvă în soluţii foarte concentrate de alcalii, formând o coloraţie roşie aprinsă.

$$2K^+ + [OsCl_6]^{2-} + 4(K^+ + OH^-) = Os(OH)_4 + 6(K^+ + Cl^-)$$

2) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, cu soluţiile sărurilor de osmiu, o sulfură de osmiu neagră. Precipitarea se face la cald. Formarea acestei sulfuri este însoţită de o coloraţie albastră, trecătoare, a soluţiei, probabil datorită reducerilor la faze inferioare de valenţă a osmiului, nestabile.

$$2K^+ + [OsCl_6]^{2-} + 2(2H^+ + S^{2-}) = OsS_2 + 4(H^+ + Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-)$$

3) Alcoolul etilic — $CH_3 . CH_2OH$ — sau taninul, la fierbere, în mediu de acid clorhidric, colorează în albastru soluţiile sărurilor de osmiu datorită reducerii la săruri bivalente. Tratând soluţia cu iodură de potasiu, ea se colorează în roşu-purpuriu.

$$2K^+ + [OsCl_6]^{2-} + CH_3 . CH_2OH = (Os^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$+ 2(H^+ + Cl^-) + CH_3 . CHO$$

4) Zincul metalic — Zn — în mediu acid, reduce la metal combinaţiile de osmiu

$$2K^+ + [OsCl_6]^{2-} + 2Zn = Os + 2(Zn^2 + 2Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-)$$

22. Iridiu — Ir

Numărul de ordine 77; greutatea atomică 193, 1; valenţa 1+, 3+, 4+, 6+.

Reacţii pe cale uscată. Încălzind sărurile de iridiu în amestec de carbonat de sodiu, în flacăra reducătoare, se reduc la metal, care este cenuşiu sfărâmicios.

Umezind perla de borax parţial deshidratată, cu soluţia unei sări de iridiu, ea se colorează în brun.

Reacţiile ionului. Iridiul este, în combinaţiile lui, mai rar monovalent şi bivalent; mai frecvent se găsesc combinaţii trivalente şi tetravalente. In soluţii nu se întâlnesc cationii normali, ci ioni complecşi, de forma $[IrCl_4]^-$, $[IrCl_6]^{2-}$, etc.

1) Hidroxidul de potasiu — KOH — formează, la fierbere, un precipitat albastru-negru, care este un amestec de $Ir(OH)_3$ şi $Ir(OH)_4$. Acest precipitat se depune, iar soluţia de deasupra rămâne colorată în albastru, datorită unei soluţii coloidale de hidroxizi, cu diferite grade de oxidare.

2) Hidrogenul sulfurat — H_2S — reduce iridiul tetravalent la iridiu trivalent, cu apariţia unei culori verzi şi cu separare de sulf elementar. Trecând mai departe hidrogen sulfurat, se precipită trisulfura de iridiu de culoare neagră-brunâ, care este solubilă în sulfură de amoniu. Reacţia are loc astfel:

$$2\,2H^+ + [IrCl_6]^{2-} + (2H^+ + S^{2-}) = 2(Ir^{3+} + 3Cl^-) + S + 6(H^+ + Cl^-)$$

$$2(Ir^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Ir_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-)$$

Insumând cele două reacţii se obţine:

$$2\,2H^+ + [IrCl_6]^{2-} + 4(2H^+ + S^{2-}) = Ir_2S_3 + S + 12(H^+ + Cl^-)$$

3) Clorura de potasiu — KCl — precipită hexacloroiridiatul de potasiu, brun-negru numai din soluţiile iridiului tetravalent.

$$2Na^+ + [IrCl_6]^{2-} + 2(K^+ + Cl^-) = K_2[IrCl_6] + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Clorura de amoniu se comportă analog, formând un precipitat de $(NH_4)_2[IrCl_6]$, de culoare roşie închisă. Rubidiul şi cesiul formează săruri şi mai greu solubile.

4) Zincul metalic — Zn — reduce combinaţiile de iridiu, la iridiu metalic, în soluţii slab acide.

$$2H^+ + [IrCl_6]^{2-} + 2Zn = Ir + 2(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(H^+ + Cl^-)$$

Hidroxilamina reduce combinaţiile tetravalente numai la combinaţii trivalente.

23. Platina — Pt

Numărul de ordine 78; greutatea atomică 195,23; valenţa 2+, 4+.

Reacţiile pe cale uscată. Combinaţiile de platină, încălzite în amestec de carbonat alcalin, se reduc la platină metalică cenuşie, care prin frecare devine lucioasă.

Reacţiile ionului. Platina, ultimul element din grupa metalelor platinice are proprietăţi comune acestei grupe. Funcţionează cu valenţă variabilă ca ion bivalent şi tetravalent, având desvoltată la maximum, proprietatea de a forma ioni complecşi.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de coordinare al ionului bivalent este patru, aşa cum se află de exemplu în sărurile platinoase $H_2[PtCl_4]$.

Numărul de coordinare al ionului platinic este şase: de exemplu $H_2[PtCl_6]$.

Atât sărurile platinoase cât şi cele platinice sunt galbene-brune în soluţiile concentrate şi galbene în soluţii diluate.

Metalul se disolvă în amestecul $3\,HCl + 1\,HNO_3$, formând ionul platinic:

$$3Pt + 12(H^+ + Cl^-) + 4(H^+ + NO_3^-) = 3(Pt^{4+} + 4Cl^-) + 4NO + 8H_2O$$

$$3(Pt^{4+} + 4Cl^-) + 6(H^+ + Cl^-) = 3\,\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}}$$

1) Clorura de potasiu — KCl — adăugată la o soluţie de acid cloroplatinic, formează cloroplatinatul de potasiu printr'o reacţie de dublu schimb; acest precipitat este galben cristalin şi este puţin solubil în apă. Precipitatul se insolubilizează prin adăugare de alcool.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 2(K^+ + Cl^-) = K_2[PtCl_6] + 2(H^+ + Cl^-)$$

Aceeaşi reacţie de dublu schimb are loc cu clorura de amoniu, clorura de rubidiu sau clorura de cesiu. Se formează hexalcloroplatinaţii respectivi, care sunt precipitate cristaline, galbene.

2) Bromura de potasiu — KBr — adăugată acidului hexacloroplatinic, formează iniţial un precipitat galben de hexacloroplatinat de potasiu. Dacă acest precipitat se fierbe cu mare exces de bromură de potasiu, ionii de clor din complex sunt înlocuiţi prin ioni de brom. Prin răcire, se separă un precipitat roşu-aprins de hexabromoplatinat de potasiu $K_2[PtBr_6]$. Aceeaşi combinaţie complexă se poate obţine, dacă se disolvă hidroxidul de platină în acid bromhidric şi se adaugă bromura de potasiu.

3) Iodura de potasiu — KJ —. Ionul de clor mai poate fi înlocuit, în aceeaşi combinaţie, prin ionul de iod, cu formarea anionului hexaiodoplatinic $[PtJ_6]^{2-}$ de culoare roşie-brună. Pentru substituirea integrală a ionilor de clor, este necesar un exces de ioni de iod. Reacţia este foarte sensibilă şi se manifestă prin intensificarea colorii soluţiei către brun.

4) Cianurile alcaline —. KCN, NaCN —, adăugate soluţiilor galbene de acid cloroplatinic, le decolorează, datorită formării anionului hexacianoplatinic incolor.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 6(K^+ + CN^-) = \underbrace{2H^+ + [Pt(CN)_6]^{2-}} + 6(K^+ + Cl^-)$$

5) Hidroxizii alcalini — KOH, NaOH —, adăugaţi în exces unei soluţii de acid cloroplatinic, formează acidul hexaoxiplatinic prin deplasarea ionilor de clor şi înlocuirea lor cu ioni de oxidril.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 8(K^+ + OH^-) = \underbrace{2K^+ + [Pt(OH)_6]^{2-}} + 6(K^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

Formarea hexaoxiplatinatului de potasiu este întovărăşită de decolorarea soluţiei galbene. Prin acidulare cu acid acetic, platina se precipită integral sub formă de tetrahidroxid alb, care, prin încălzire, pierde apa, iar culoarea se schimbă către brun.

$$\underbrace{2H^+ + [Pt(OH)_6]^{2-}} = Pt(OH)_4 + 2H_2O$$

Numai precipitatul proaspăt, alb, de $Pt(OH)_4$ se disolvă în acid clorhidric concentrat, prin fierbere îndelungată.

6) Hidrogenul sulfurat — H_2S — precipită, în soluţii acide, sulfura platinică brună. Încălzirea soluţiei accelerează precipitarea.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 2(2H^+ + S^{2-}) = PtS_2 + 6(H^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfura de platină se disolvă în amestecul $3\,HCl + 1\,HNO_3$ şi în polisulfuri alcaline.

$$PtS_2 + (2Na^+ + S^{2-}) = \underbrace{2Na^+ + [PtS_3]^{2-}}$$

Ea este insolubilă în sulfuri alcaline incolore şi în acizi minerali. Dacă se neutralizează soluţia, se reprecipită sulfura de platină.

$$\underbrace{2Na^+ + [PtS_3]^{2-}} + 2(H^+ + Cl^-) = PtS_2 + (2H^+ + S^{2-}) + (Na^+ + Cl^-)$$

7) Reacţii de reducere. Sărurile de platină sunt uşor reduse la metal. Acesta poate apărea în soluţie ca o pulbere neagră uşor de filtrat, sau în formă coloidală, în care caz formează soluţii negre-brune. La reduceri lente se pot obţine combinaţii bivalente ale platinei.

— Zincul metalic, aluminiul, cadmiul şi fierul, reduc soluţiile de platină, slab acide, la platină metalică fin pulverizată, care, la spălarea cu apă, trece prin filtru.

— Clorura stanoasă $SnCl_2$ reduce, la temperatura obişnuită, ionii de platină la metal.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 2(Sn^{2+} + 2Cl^-) = Pt + 2(Sn^{4+} + 4Cl^-) + 2(H^+ + Cl^-)$$

Platina, separată împreună cu acidul stanic (în urma hidrolizei clorurii stanice), formează o coloraţie roşie-sângerie: *purpura de platină,* analoagă cu *purpura lui Cassius.* Aceasta este o combinaţie de adsorbţie, de compoziţie variabilă, între acidul stanic şi platina coloidală. Combinaţia cuprinde 5—6 atomi de staniu pentru 1 atom de platină.

— Oxidul de carbon — CO — reduce soluţiile de acid cloroplatinic, la platină coloidală roşie. Prin şedere soluţia se decolorează, separând o pulbere neagră de platină

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 2CO + 2H_2O = Pt + 6(H^+ + Cl^-) + 2CO_2$$

— Sulfatul feros — $FeSO_4$ — reduce soluţiile de platină numai în mediu alcalin, la cald, cu formare de pulbere cenuşie.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + 4Fe(OH)_2 + 6(K^+ + OH^-) = Pt + 4Fe(OH)_3 + 6(K^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

Hidroxidul feric se disolvă în acid clorhidric diluat, rămânând pulberea cenuşie de platină.

— Anhidrida sulfuroasă — SO_2 —. Trecând un curent de anhidridă sulfuroasă, la cald, prin acid hexacloroplatinic, acesta se reduce la acid tetracloroplatinos; transformarea este întovărăşită de colorarea soluţiei în brun; soluţia nu mai precipită cu hidroxid de potasiu, ca $K_2[PtCl_6]$, deoarece s'a format $H_2[PtCl_4]$ care nu precipită cu K^+, sarea respectivă fiind solubilă.

$$\underbrace{2H^+ + [PtCl_6]^{2-}} + SO_2 + 2H_2O = \underbrace{2H^+ + [PtCl_4]^{2-}} + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-)$$

Sistematizarea acizilor în grupe

Grupele analitice	Grupa a VII-a a sistemului periodic					Grupa a sistemului		
	F	Cl	Br	J	Mn	S	Se	Te
I Sărurile de argint insolubile în acid azotic ..... Sărurile de bariu solubile în apă..	—	HCl HClO	HBr	HJ	—	—	—	—
II Sărurile de argint solubile în acid azotic ..... Sărurile de bariu solubile în apă..	—	—	—	—	—	H_2S	—	—
III Sărurile de argint solubile în acid azotic ..... Sărurile de bariu insolubile în apă	—	—	—	HJO_3	—	H_2SO_3	H_2SeO_3 H_2SeO_4	H_2TeO_3 H_2TeO_4
IV Sărurile de argint colorate solubile în acid azotic .. Sărurile de bariu insolubile în apă	—	—	—	HJO_4	—	$H_2S_2O_3$	—	—
V Sărurile de argint solubile în apă.. Sărurile de bariu solubile în apă..	—	$HClO_3$ $HClO_4$	—	—	H_2MnO_4 $HMnO_4$	$H_2S_2O_8$	—	—
VI Sărurile de argint solubile în apă.. Sărurile de bariu insolubile în apă și acizi diluați	—	—	—	—	—	H_2SO_4	—	—
VII Sărurile de argint solubile în apă.. Sărurile de bariu insolubile în apă	HF	—	—	—	—	—	—	—

Acizi organici Grupa I: HCN, HSCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$, Grupa

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15

analitice și poziția lor în sistemul periodic

VI-a perioadă			Grupa a V-a a sistemului periodic							Grupa a IV-a a sistemului periodic	Grupa a III-a a sistemului periodic
Cr	W	Mo	N	P	As	Sb	V	Nb	Ta	Si	B
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	HNO_2	H_3PO_2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	H_2MoO_4	—	H_3PO_3 HPO_3 $H_4P_2O_7$	—	—	—	—	—	—	H_3BO_3
H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	—	—	—	H_3PO_4	H_3AsO_3 H_3AsO_4	—	H_3VO_4	—	—	—	—
—	—	—	HN_3	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$H_2[SiF_6]$	—
—	H_2WO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	H_2SiO_3	—

Grupa I: HNCO, HCOOH, CH_3-COOH; Grupa III: H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, tartric, citric.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Repartiția anionilor în grupe

$H_2SO_4+KMnO_4$ decolorare	HCl+soluție de J_2+ amidon decolorare	HCl+KJ + amidon coloratie albastră	HNO_3+AgNO_3 precipitat alb	$CH_3COOH+CaCl_2$ precipitat alb	HNO_3+BaCi_2 precipitat alb
Br^-	S^{2-}	ClO^-	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}
I^-	SO_3^{2-}	ClO_3^- (2)	ClO^-	SO_3^{2-}	$[SiF_6]^{2-}$
S^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	BrO_3^-	Br^- (3)	SO_4^{2-} (2)	
SO_3^{2-}	AsO_3^{3-} (1)	JO_3^-	I^- (3)	PO_4^{3-}	
$S_2O_3^{2-}$	SbO_2^-	$S_2O_8^{2-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$P_2O_7^{4-}$	
NO_2^-	CN^- (2)	NO_2^-	SCN^-	PO_3^-	
AsO_3^{3-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (2)	AsO_4^{3-} (1)		BO_2^- (2)	
SbO_2^-		SbO_4^{3-}	precipitat colorat	$C_2O_4^{2-}$	
$C_2O_4^{2-}$	CNS^- (2)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	S^{2-}		
$C_4H_4O_6^{2-}$	(NH_2OH)		$S_2O_3^{2-}$		
$[Fe(CN_6]^{4-}$	$NH_2 . NH_2$	(H_2O_2)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$		
SCN^-					
(H_2O_2)					

1. După aciditatea soluției, amestecul de AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-} decolorează J_2 sau colorează KJ.
2. Reacție puțin netă; acești anioni pot fi prezenți chiar dacă proba este negativă.
3. Precipitat gălbui.

CAPITOLUL XIV

ACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPA A VII-A A SISTEMULUI PERIODIC

In acest capitol se vor studia acizii halogenilor și ai manganului, elemente care fac parte din grupa a VII-a a sistemului periodic.

Spre deosebire de acizii halogenilor, acizii manganic și permanganic au sărurile, astfel încât reacțiile de recunoaștere nu sunt reacții de precipitare; ele se bazează pe puterea oxidantă a manganului, în forma superioară de valență și pe ușurința de trecere la forme inferioare de valențe. Acești acizi au fost studiați, odată cu proprietățile cationului manganos, în partea a doua a manualului, la pag. 132.

Tabela 17 cuprinde și acizii halogenilor. Datorită proprietăților chimice înrudite și caracterului analitic asemănător, halogenii formează numeroase tipuri identice de acizi.

Tabela 17

Acizii elementelor din grupa a VII-a a sistemului periodic

Grupe analitice	F	Cl	Br	J	Mn
I	—	HCl, HOCl	HBr	HJ	—
II	—	—	—	—	—
III	—	—	—	HJO_3	—
IV	—	—	—	HJO_4	—
V	—	$HClO_3$, $HClO_4$	—	—	H_2MnO_4
VI	HF	—	—	—	—
VII	—	—		—	—

Scanned with OKEN Scanner

In hidracizi, halogenii sunt monovalenţi electronegativi. In oxiacizi, halogenii funcţionează cu valenţă variabilă dela mono- la heptavalent, electropozitiv.

Singurul acid cunoscut al fluorului este acidul fluorhidric.

1. Fluor — F

Numărul de ordine 9; greutatea atomică 19,00; valenţa 1—.

Acidul fluorhidric este un acid de tărie mijlocie: anionii lui există sub două forme: F^- şi F_2H^-.

Fluorurile au solubilitatea diferită de restul halogenurilor. Astfel, afară de fluorurile alcaline, sunt solubile în apă şi fluorurile de argint, mercur, staniu şi aluminiu. Restul fluorurilor sunt greu solubile (fluorura de calciu, de bariu, etc.). Anionul fluor F^- este incolor, astfel, încât fluorurile cationilor incolori sunt deasemenea incolore.

Reacţii pe cale uscată. Intr'o capsulă de platină sau fier, se pune substanţa de analizat şi se acoperă cu puţin acid sulfuric concentrat, încălzindu-se pe o baie de apă. Capsula este acoperită cu o sticlă de ceas. După câtva timp se observă că sticla de ceas este atacată, căci acidul fluorhidric, rezultat din descompunerea fluorurilor, a solubilizat sticla.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = H_2F_2 + CaSO_4$$

Solubilizarea sticlei, care este un silicat de sodiu şi calciu, se face ca în cazul unui silicat simplu de calciu, în modul următor:

$$CaSiO_3 + 6HF = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$

Fluorura de siliciu, rezultată din această reacţie, (gaz incolor), se descompune cu apa, astfel:

$$SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HF$$

Reacţia se mai poate executa într'o eprubetă de sticlă în care se pune o porţiune mică din substanţa de analizat, cu acid sulfuric concentrat; se încălzeşte slab şi se ţine o baghetă muiată în apă în vaporii care se degajă (SiF_4). După experienţă, se constată că eprubeta este atacată, iar picăturile de apă de pe baghetă sunt tulburi datorită prezenţei $Si(OH)_4$.

Reacţiile ionului. 1) Clorura de calciu — $CaCl_2$ — formează un precipitat gelatinos de fluorură de calciu, care nu se disolvă în acizi diluaţi, dar este solubil în acid sulfuric concentrat.

$$2(Na^+ + F^-) + (Ca^{2+} + 2Cl^-) = CaF_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Precipitatul se disolvă şi în săruri de amoniu astfel, încât, precipitarea nu are loc în prezenţa acestora.

2) Clorura de bariu $BaCl_2$ precipită fluorura de bariu, precipitat alb, insolubil în acid acetic diluat. El se disolvă în acizi minerali, iar acidul fluorhidric care rezultă, atacă sticla, solubilizând-o.

$$2(Na^+ + F^-) + (Ba_2^+ + 2Cl^-) = BaF_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$
$$BaF_2 + 2(H^+ + Cl^-) = 2(H^+ + F_2^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-)$$

3) Acetatul de plumb — $(CH_3\text{-}COO)_2Pb$ — formează un precipitat alb care se comportă faţă de acizi ca şi sarea de bariu.

$$2(Na^+ + F^-) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = PbF_2 + 2(CH_3 . COO^- + K^+)$$

4) Sulfocianura ferică — $Fe(SCN)_3$. — Dacă la o soluţie roşie de sulfocianură ferică se adaugă o soluţie a unei fluoruri solubile, culoarea roşie dispare, prin formarea unei fluoruri complexe de fier, solubile şi incolore

$$6(Na^+ + F^-) + Fe(SCN)_3 = 3Na^+ + [FeF_6]^{3-} + 3(Na^+ + SCN^-)$$

Dacă la o soluţie incoloră care conţine hexafluoferiatul de sodiu, se adaugă acid clorhidric diluat, reapare culoarea roşie, în urma descompunerii complexului şi reformării sulfocianurii ferice.

$$3Na^+ + [FeF_6]^{3-} + 6(H^+ + Cl^-) + 3(Na^+ + SCN^-) =$$

$$= Fe(SCN)_3 + 6(H^+ + F^-) + 6(Na^+ + Cl^-)$$

5) Azotatul de zirconiu — $Zr(NO_3)_4$ — sau altă sare solubilă, de exemplu clorura de zirconil $ZrOCl_2$ — cu *alizarinsulfonatul de sodiu* produce o coloraţie roşie-violetă închisă (lac) solubil în acid clorhidric. Dacă se adaugă o fluorură solubilă, se formează anionul complex foarte stabil $[ZrF_6]^{2-}$ care nu mai reacţioncază cu colorantul; lacul este descompus şi soluţia virează spre galben deschis. Reacţia constitue un frumos exemplu de mascare a unui ion (Zr^{4+}) într'o combinaţie complexă.

Lim. rec. = 5 γ F^-; lim. dil. = $1:10^4$.

2. Clor — Cl

Numărul de ordine 17; greutatea atomică 35,457; valenţa 1—, 1+, până la 7+.

Clorul formează mai mulţi anioni şi anume:
anionul Cl^- al acidului clorhidric: HCl
anionul ClO^- al acidului hipocloros: H-O-Cl
anionul ClO_2^- al acidului cloros: HO-Cl = O
anionul ClO_3^- al acidului cloric:
anionul ClO_4^- al acidului percloric:

In soluţii apoase, la temperatura obişnuită, clorurile, hipocloriţii, cloriţii, cloraţii şi preclorаţii sunt aproape toţi solubili; cu excepţia clorurilor de argint, plumb, taliu, mercur monovalent şi a percloratului de potasiu.

Reacţii pe cale uscată. Cu acid sulfuric diluat, din seria acizilor clorului, se descompun numai hipocloroţii cu degajare de clor; această descompunere se recunoaşte prin mirosul înţepător şi culoarea galbenă verzuie a clorului:

$$2NaOCl + H_2SO_4 = Cl_2 + {}^1/_2O_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

Cu acid sulfuric concentrat, acidul clorhidric este pus în libertate din cloruri. El poate fi uşor recunoscut deoarece este un gaz înţepător, incolor care, în prezenţa vaporilor de amoniac, formează cristale (nori albi) de clorură de amoniu.

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl$$

Acidul cloric, pus în libertate din cloraţi, se descompune cu acid sulfuric, dând un gaz galben exploziv, care este bioxid de clor

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se evita exploziile mai puternice, reacţia se efectuează la rece. Cloraţii şi percloraţii, încălziţi pe cărbune, se descompun degajând oxigen, care favorizează arderea vie a cărbunelui.

Acidul clorhidric HCl

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unei cloruri, formează un precipitat alb, brânzos, solubil în hidroxid de amoniu, cianuri alcaline, şi tiosulfat de sodiu, cu formarea unor combinaţii complexe (v. argint, pag. 153).

$$(Na^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgCl + (Na^+ + NO_3^-)$$

$S = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; lim. rec. = 5 γ Ag; lim. dil. = $1 : 10^5$

Clorura de argint este insolubilă în acid azotic concentrat.

2) Azotatul de plumb — $Pb(NO_3)_2$ — formează un precipitat alb cristalin de clorură de plumb, solubil în apă la fierbere, de unde, prin răcire, recristalizează, frumos, clorura de plumb.

3) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — formează deasemenea un precipitat alb, greu solubil, de clorură mercuroasă.

4) Bioxidul de mangan — MnO_2. — Încălzind clorurile cu acid sulfuric concentrat, în prezenţa bioxidului de mangan, acestea se descompun cu degajare de clor-gazos; gazul se recunoaşte prin mirosul sufocant şi culoarea galbenă-verzuie.

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Cl_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

5) Bicromatul de potasiu şi acidul sulfuric $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$. Dacă se încălzeşte o clorură solidă, cu pulbere de bicromat alcalin şi acid sulfuric concentrat, se degajă vapori bruni de clorură de cromil CrO_2Cl_2; ei pot fi prinşi într'o eprubetă care conţine o soluţie de hidroxid alcalin. Soluţia se colorează în galben, în urma formării anionului cromic. Acidulând mai departe cu acid sulfuric soluţia galbenă şi adăugând câţiva ml de eter şi o soluţie de apă oxigenată, pătura eterică se colorează, în albastru, după amestecare, în urma formării acidului percromic rezultat (v. crom, pag. 125).

$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2CrO_2Cl_2 + 8(K^+ + OH^-) = 2(2K^+ + CrO_4^{2-}) + 4(K^+ + Cl^-) + 4H_2O$$

b) Clorul şi acidul hipocloros

Clorul elementar, gaz verde-gălbui, este absorbit de apă la 10°C în raport de 2,7 volume de clor, la un volum de apă, formându-se apa de clor, o soluţie galbenă-verde. Apa de clor proaspătă conduce slab curentul electric, însă îl conduce în mod apreciabil faţă de apa distilată. Aceasta indică existenţa ionilor în soluţie. In adevăr, paralel cu procesul de disolvare, clorul elementar (Cl_2) acţionează asupra apei; printr'un proces de autooxido-reducere, dintr'o moleculă de clor şi o moleculă de apă se formează o moleculă de acid clorhidric şi o moleculă de acid hipocloros.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows (H^+ + Cl^-) + HOCl$$

Apa de clor nu este stabilă în timp şi la lumină, căci acidul hipocloros format în soluţie este nestabil şi se descompune:

$$H_2O + HOCl \rightarrow (H^+ + Cl^-) + H_2O + {}^1/_2O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de descompunere de mai sus are loc încet, la întuneric, deaceea apa de clor se păstrează în sticle negre sau brune. Totuşi, şi în aceste condiţii descompunerea se produce până ce tot acidul hipocloros este transformat în acid clorhidric cu degajare de oxigen.

Apa de clor este un mediu oxidant ca şi clorul, datorită formării intermediare a acidului hipocloros, care prin descompunere furnizează oxigen. Puterea oxidantă a apei de clor sau a clorului în prezenţa apei este datorită reacţiilor de formare şi de descompunere a acidului hipocloros, cu punerea în libertate a oxigenului, dotat cu o puternică acţiune oxidantă. Reacţiile decolorante ale apei de clor sunt datorite acestei puteri oxidante.

Apa de clor este şi un clorurant, din cauza clorului elementar din soluţie. Proprietăţile desinfectante ale apei de clor sunt datorite, pe de o parte, puterii oxidante, iar pe de altă parte, prezenţei clorului elementar.

Reacţiile chimice ale apei de clor sunt reacţiile ionului clor (Cl^-), reacţiile clorului elementar (Cl_2) şi reacţiile acidului hipocloros (HClO).

Sistemul $Cl_2/2Cl^-$ are $E_0 = + 1{,}36$ V.

Reacţiile ionului clor.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$. — O soluţie proaspătă de apă de clor, tratată cu o soluţie de azotat de argint, nu formează decât o slabă tulbureală, căci descompunerea acidului hipocloros, după schema de mai sus, încă nu a avut loc, sau a avut loc, dar în mică măsură. Cu timpul, precipitarea se intensifică, şi se separă clorura de argint, care este un precipitat alb, brânzos.

Dacă se disolvă clorura de argint formată, într'o cantitate exactă de hidroxid de amoniu, soluţia clară obţinută se tulbură cu timpul, ceeace indică o nouă precipitare de clorură de argint, deci noi apariţii de ioni-clor în soluţie. Dacă se observă bine sistemul, se constată că nu tot acidul hipocloros se transformă în acid clorhidric, ci o parte se oxidează la acid cloric, ceeace înseamnă că într'o soluţie de apă de clor, nu toţi ionii de clor se pot precipita sub formă de clorură de argint, aceasta având loc numai în condiţii speciale.

$$3Cl_2 + 5(Ag^+ + NO_3^-) + 3H_2O = 5AgCl + (H^+ + ClO_3^-) + 5(H^+ + NO_3^-)$$

Reacţiile clorului elementar Cl_2:

1) Mercurul metalic — Hg — tratat cu apa de clor, formează un precipitat alb, insolubil, de clorură mercuroasă.

$$2Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2$$

In acest mod într'o soluţie neutră se poate fixa tot clorul elementar.

2) Iodura de potasiu — KJ — La un volum de apă de clor se adaugă o picătură, două, dintr'o soluţie de iodură de potasiu: se separă iod elementar şi soluţia se colorează în galben până la brun, deoarece potenţialul normal al sistemului $J_2/2J^-$, $E_0 = + 0{,}62$ V este mai mic decât al sistemului $Cl_2/2Cl^-$

$$2(K^+ + J^-) + Cl_2 = J_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Scuturând soluţia galbenă cu 1—2 ml cloroform sau sulfură de carbon, solvenţii se colorează în violet, prin trecerea iodului elementar, din mediul apos, în solvenţii organici.

Reacţiile acidului hipocloros HOCl. Acidul hipocloros este un acid slab, nestabil, iar sărurile solubile au în soluţie, o reacţie alcalină. Molecula se descompune uşor, dând oxigen; el este deci un oxidant.

Scanned with OKEN Scanner

1) Acidul clorhidric — HCl. — Dacă se adaugă acid clorhidric soluției de acid hipocloros, molecula acidului clorhidric se oxidează cu degajare de clor.

$$HOCl + (H^+ + Cl^-) = Cl_2 + H_2O$$

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită, numai după un timp, clorura de argint.

$$3HOCl + 2(Ag^+ + NO_3^-) = 2AgCl + (H^+ + ClO_3^-) + 2(H^+ + NO_3^-)$$

3) Iodura de potasiu — KJ — este oxidată de acidul hipocloros la iod elementar, J_2, galben în soluție apoasă, sau violet în soluție de sulfură de carbon sau cloroform.

$$HOCl + 2(H^+ + J^-) = J_2 + H_2O + (H^+ + Cl^-)$$

Reacția se execută adăugându-se cantități mici de acid hipocloros, deoarece oxidarea iodului se continuă până la acid iodic care, având un anion incolor, nu mai poate fi observat prin apariția culorii.

4) Hidroxizii metalici. Caracteristic pentru acidul hipocloros, este puterea lui oxidantă în mediu alcalin, la temperatura obișnuită. Astfel, mulți hidroxizi metalici sunt oxidați foarte ușor în mediu alcalin la grade superioare de valență, de către hipocloriți

$$2Fe(OH)_2 + (Na^+ + ClO^-) + H_2O = 2Fe(OH)_3 + (Na^+ + Cl^-)$$
$$Mn(OH)_2 + (Na^+ + ClO^-) = OMn(OH)_2 + (Na^+ + Cl^-)$$
$$2Ni(OH)_2 + (Na^+ + ClO^-) + H_2O = 2Ni(OH)_3 + (Na^+ + Cl^-)$$
$$2Co(OH)_2 + (Na^+ + ClO^-) + H_2O = 2Co(OH)_3 + (Na^+ + Cl^-)$$

Reacțiile de mai sus se execută formându-se hidroxizii metalici, prin precipitarea ionilor respectivi cu hidroxid alcalin, în mic exces, la care se adaugă apă de clor. Schimbarea în sistem este ilustrată prin apariția de precipitate colorate diferit decât cele inițiale.

5) Mercurul metalic — Hg — agitat într'o soluție de acid hipocloros, (spre deosebire de clor), formează un precipitat brun de oxiclorură mercurică, insolubil în apă, solubil în acid clorhidric.

$$2HOCl + 2Hg = O\begin{matrix}\diagup Hg - Cl \\ \diagdown Hg - Cl\end{matrix} + H_2O$$

Reacția este dată numai de acidul hipocloros. Deaceea, pentru ca acidul hipocloros să fie pus în libertate la soluțiile hipocloriților se adaugă acid sulfuric.

c) Acidul cloric $HClO_3$

Acidul cloric este un acid de tăria acizilor halogenați; el este stabil în soluție apoasă, până la concentrație de 40%. Soluțiile care depășesc această concentrație se descompun, conform următoarei reacții (dismutație).

$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$
$$2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2O_2$$

Această descompunere arată acțiunea puternică oxidantă a acidului cloric. Prin opoziție cu acidul liber, sărurile lui, clorații, sunt stabile atât în stare

solidă, cât şi în soluţii apoase. Prin încălzire, cloraţii se descompun cu degajare de oxigen, trecând prin perclorați la cloruri.

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

$$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$$

Cloraţii fiind combinaţii solubile, pentru punerea în evidenţă a ionului cloric, se utilizează puterea lui oxidantă în soluţii acide cum şi reacţiile produşilor rezultaţi din reducere, respectiv cele ale ionului Cl^-.

1) Acidul clorhidric concentrat — HCl — adăugat la soluţia unui clorat, provoacă o degajare de clor, care se recunoaşte prin mirosul sufocant; când degajarea este abundentă se recunoaşte prin culoarea galben-verzuie a clorului gazos

$$(K^+ + ClO_3^-) + 6(H^+ + Cl^-) = 3Cl_2 + (K^+ + Cl^-) + 3H_2O$$

2) Iodura de potasiu — KJ —. Dacă la soluţia unui clorat, se adaugă câteva picături dintr'o soluţie de iodură de potasiu şi numai după aceea acid clorhidric concentrat, soluţia se colorează dela galben până la brun, în urma oxidării acidului iodhidric la iod elementar.

$$(K^+ + ClO_3^-) + 6(K^+ + J^-) + 6(H^+ + Cl^-) = 3J_2 + 7(K^+ + Cl^-) + 3H_2O$$

Pentru sensibilizarea reacţiei, iodul prezent poate fi identificat prin albăstrirea unei soluţii de amidon.

3) Zincul metalic — Zn —. Dacă se încălzeşte o soluţie de clorat de potasiu, în prezenţa unui hidroxid alcalin, la care s'a adăugat un grăunte de zinc sau aluminiu metalic, are loc reducerea ionului cloric la anionul clor, conform reacţiei:

$$(K^+ + ClO_3^-) + 3Zn + 6(K^+ + OH^-) = (K^+ + Cl^-) + 3(2K^+ + ZnO_2^{2-}) + 3H_2O$$

sau

$$(K^+ + ClO_3^-) + 3Zn + 6(K^+ + OH^-) + 3H_2O = (K^+ + Cl^-) + 3\ \underbrace{2K^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}}$$

Se adaugă soluţiei un mic exces de acid azotic, se filtrează şi soluţia slab acidă se tratează cu câteva picături de azotat de argint. Ionul clor, obţinut prin reducerea anionului cloric, formează precipitatul caracteristic de clorură de argint.

4) Acidul sulfuric — H_2SO_4 —. Dacă soluţiei unui clorat i se adaugă, cu multă precauţie, o picătură, două, de acid sulfuric, soluţia se colorează în galben, în urma formării bioxidului de clor, care se descompune violent.

Reacţia se mai poate efectua şi cu substanţă solidă, în modul următor: se introduce foarte puţină substanţă într'un flacon conic, care se pune într'un vas cu apă rece. Se introduc, cu ajutorul unui tub subţiat la capăt, două, trei picături de acid sulfuric concentrat. Se observă şi în acest caz, formarea bioxidului de clor, gaz galben-brun nestabil.

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 2ClO_2 + HClO_4 + 3KHSO_4 + H_2O$$

In prezenţa substanţelor oxidabile (sulf, cărbune, etc.) descompunerea are loc cu explozie.

d) Acidul percloric $HClO_4$

Acidul percloric este acidul cel mai puternic disociat care se cunoaşte. Când este anhidru, este foarte periculos de mânuit, căci anionul se descompune cu explozie. In opoziţie cu aceasta, soluţiile apoase sunt foarte stabile şi sunt

reduse numai de reducători foarte puternici. Sărurile acidului percloric, perclorații, sunt solubili în apă, cu excepția percloraților alcalini: de potasiu, rubidiu și cesiu.

Dacă perclorații sunt încălziți, ei se topesc, apoi se descompun cu degajare de oxigen, rămânând un reziduu de clorură de potasiu. Dacă în eprubeta în care are loc descompunerea, este introdus un chibrit incandescent, el se aprinde și arde viu, fapt care indică prezența oxigenului.

1) Clorura de potasiu — KCl — formează, în soluția apoasă a unui perclorat, un precipitat cristalin, greu solubil în apă, insolubil în alcool etilic de 90—97%:

$$(Na^+ + ClO_4^-) + (K^+ + Cl^-) = KClO_4 + (Na^+ + Cl^-)$$

Brom — Br

Numărul de ordine 35; greutatea atomică 79,916; valența 1—, 1+, 5+.

Bromul este un lichid brun-roșu, care se disolvă în apă rece în proporție de circa 2—3%; el se disolvă mai ușor în cloroform, sulfură de carbon, etc. soluțiile obținute fiind brune. Bromul formează următorii anioni: Br^-, BrO^-, BrO_3^-. Acești anioni sunt incolori, astfel încât sărurile care nu au în moleculă un cation colorat, sunt incolore, cu excepția bromurii de argint care este galbenă.

a) Acidul bromhidric HBr

1) Acidul sulfuric concentrat — H_2SO_4 — descompune la cald bromurile, degajând un amestec de brom și acid bromhidric, amestec brun, datorit prezenței bromului

$$4(K^+ + Br^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = Br_2 + 2(H^+ + Br^-) + (2H^+ + SO_3^{2-}) + H_2O + 2(2K^+ + SO_4^{2-})$$

Această reacție totalizează următoarele reacții parțiale:

$$2(K^+ + Br^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = 2(H^+ + Br^-) + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$2(H^+ + Br^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = Br_2 + (2H^+ + SO_3^{2-}) + H_2O$$

Acidul sulfuros nestabil se descompune în bioxid de sulf și apă.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la o soluție de bromură alcalină, formează un precipitat galben, brânzos, insolubil în acid azotic, solubil în hidroxid de amoniu, cianură de potasiu, etc.

$$(K^+ + Br^-) + (Ag^+ + NO_3) = AgBr + (K^+ + NO_3)$$

$S = 4 \cdot 10^{-13}$; lim. rec. = 20 γ Br; lim. dil. = $1 : 2 \cdot 10^5$

3) Apa de clor — (Cl_2 + HOCl) — oxidează ionul brom (Br^-) la brom elementar (Br_2), care colorează soluția apoasă sau solvenții organici în brun.

Sistemul $Br_2/2Br^-$ are $E_0 = +1{,}09$ V.

$$2(K^+ + Br^-) + Cl_2 = Br_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$2(H^+ + Br^-) + HOCl = Br_2 + (H^+ + Cl^-) + H_2O$$

Dacă se adaugă un exces de apă de clor, coloarea brună devine galbenă

deschisă, în urma formării monoclorurei de brom: BrCl. Lim. rec. = 50 γ Br; lim. dil. = $1:2.10^4$.

4) Acetatul de plumb — $(CH_3.COO)_2Pb$ — precipită bromura de plumb albă, care este solubilă în acid azotic.

$$(Pb^{2+} + 2CH_3.COO^-) + 2(K^+ + Br^-) = PbBr_2 + 2(CH_3.COO^- + K^+)$$

5) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — adăugat la soluţia unei bromuri alcaline, formează un precipitat galben de bromură mercuroasă, greu solubilă în apă.

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3) + 2(K^+ + Br^-) = Hg_2Br_2 + 2(K^+ + NO_3)$$

6) Permanganatul de potasiu — $KMnO_4$ —. O soluţie de bromură alcalină se acidulează cu acid sulfuric şi se adaugă o soluţie de permanganat, în porţiuni mici. Se constată decolorarea soluţiei de permanganat, deoarece acidul permanganic violet este redus de acidul bromhidric la cationul manganos incolor.

$$10(K^+ + Br^-) + 2(K^+ + MnO_4) + 8(2H^+ + SO_4^{2-}) = 5Br_2 + 2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 6(2K^+ + SO_4^{2-}) + 8H_2O$$

b) Bromul şi acidul hipobromos

Simultan cu disolvarea fizică a bromului în apă, are loc o reacţie chimică. Este un proces auto-oxido-reducător; din reacţie rezultă acid bromhidric şi acid hipobromos.

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows (H^+ + Br^-) + HOBr$$

Astfel, în apa de brom se găsesc prezenţi bromul elementar (Br_2), anionul brom (Br^-) şi acidul hipobromos (BrOH) care este mai puţin disociat. Proprietăţile apei de brom sunt date de bromul elementar şi acidul hipobromos; datorită acestui fapt apa de brom are proprietăţi bromurante şi oxidante. Proprietăţile oxidante sunt datorite descompunerii acidului hipobromos.

$$HOBr \rightarrow (H^+ + Br^-) + {}^1/_2O_2$$

Descompunerea devine accentuată, în mediu alcalin. In reacţia de disolvare a bromului în apă care este o reacţie reversibilă, se poate favoriza creşterea concentrării acidului HOBr, prin consumarea acidului bromhidric (mediu alcalin). In aceste condiţii, reacţia are loc, numai în sensul dela stânga spre dreapta; concentraţia acidului HOBr creşte, implicit, puterea oxidantă a soluţiei creşte.

Reacţiile bromului elementar — Br_2 —. Dacă se tratează o soluţie de iodură de potasiu cu apă de brom în cantităţi mici, se separă iod, care colorează în violet o soluţie de sulfură de carbon. Se recomandă evitarea excesului apei de brom.

Reacţiile acidului hipobromos — HOBr —. Acidul hipobromos este un acid mai nestabil decât acidul hipocloros.

1) Hidroxizii metalici. Hidroxidul feros, manganos, nichelos, etc., se oxidează uşor la hidroxizii de valenţă superioară, cu acid hipobromos în mediu alcalin.

$$2Fe(OH)_2 + HOBr + H_2O = 2Fe(OH)_3 + (H^+ + Br^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

c) Acidul bromic BrO_3H

Acidul bromic, ca şi sărurile lui, se comportă analog acidului cloric şi cloraţilor.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează, numai în soluţii foarte concentrate de bromat alcalin, un bromat de argint slab gălbui, relativ solubil în apă (o parte la 170 părţi apă), solubil în amoniac şi acid azotic:

$$(K^+ + BrO_3^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgBrO_3 + (K^+ + NO_3^-)$$

$$AgBrO_3 + 2NH_3 = \underbrace{[Ag(NH_3)_2]^+ + BrO_3^-}$$

2) Reacţii de reducere. Soluţiile de bromat sunt descompuse de hidrogenul născând, de acidul iodhidric, de bioxidul de sulf, de hidrogenul sulfurat, etc., cu degajare de brom, în urma reducerii anionului bromic (BrO_3^-) la brom elementar (Br_2). Reacţia este însoţită de colorarea soluţiei în galben. Pentru sensibilizare, se scutură soluţia cu 1 ml dintr'un solvent organic (sulfură de carbon, cloroform) care concentrează culoarea, prin trecerea bromului din mediu apos, în solvenţi

$$\overset{5+}{2(K^+ + BrO_3^-)} + 5SO_2 + 4H_2O = \overset{0}{Br_2} + 4(2H^+ + \overset{6+}{SO_4^{2-}}) + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$\overset{4+}{SO_2}$$

Trebue să se evite întrebuinţarea unui exces de anhidridă sulfuroasă, deoarece, în acest caz, reducerea continuă până la anionul Br^-.

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2(H^+ + Br^-) + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

Această ultimă reacţie consumă bromul elementar din soluţie şi deci o decolorează.

a) Jodul elementar J_2

Numărul de ordine 53; greutatea atomică 126,92; valenţa 1—, 1+, 3+, 5+, 7+,

Iodul, în stare elementară, este o substanţă solidă, neagră-brună, frumos cristalizată, puţin solubilă în apă, soluţia luând o culoare galbenă. Este mult mai solubil în solvenţi organici, când formează soluţii colorate în brun sau în violet. Soluţiile apoase formează medii oxidante mult mai slabe decât cele de clor sau de brom.

1) Tiosulfatul de sodiu — $Na_2S_2O_3$ —. Dacă unei soluţii de iod în apă (de culoare galbenă), i se adaugă o soluţie de tiosulfat alcalin, soluţia se decolorează, prin reducerea iodului elementar (J_2), la anionul iod (J^-).

$$J_2 + 2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) = 2(Na^+ + J^-) + (2Na^+ + S_4O_6^{2-})$$

2) Amidonul. Câteva picături dintr'o soluţie de amidon se adaugă la 8—10 ml de apă; se adaugă apoi o picătură dintr'o soluţie de iod; se formează o coloraţie foarte frumoasă, albastră, datorită unui produs de adsorbţie. O reacţie analoagă se obţine cu hidroxidul de lantan, $La(OH)_3$ care, deasemenea, formează cu iodul o coloraţie albastră, numită albastru de lantan. Pentru obţinerea

culorii albastre, se recomandă să se întrebuinţeze soluţii de amidon proaspăt preparate.

Prepararea soluţiilor de amidon se face astfel: se pulverizează 5 g de amidon într'un mojar, cu foarte puţină apă rece, apoi se toarnă încet într'o capsulă de porţelan, conţinând 1 l de apă fierbinte. Se mai fierbe 1—2 min, până la formarea unei soluţii aproape clare. Se răceşte soluţia, lăsând-o în apă rece, şi se filtrează.

b) Acidul iodhidric HJ

Acidul iodhidric este un gaz cu proprietăţi analoage acidului clorhidric şi bromhidric; el este însă mai puţin stabil. In soluţii apoase, este un reducător puternic. Chiar în aer, soluţiile de acid iodhidric se colorează în brun, în urma separării iodului elementar (J_2).

$$4(H^+ + J^-) + O_2(aer) = 2J_2 + 2H_2O$$

1) Acidul sulfuric concentrat — H_2SO_4 — descompune iodurile, cu separare de iod solid, acid iodhidric, anhidridă sulfuroasă şi hidrogen sulfurat.

$$2KJ + H_2SO_4 = 2HJ + K_2SO_4$$
$$2HJ + H_2SO_4 = J_2 + H_2SO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$
$$SO_2 + 6HJ = H_2S + 3J_2 + 2H_2O$$

2) Azotatul de argint — AgNO — precipită, cu anionul iod (J^-) iodura de argint care este o combinaţie galbenă, insolubilă în apă.

$$(K^+ + J^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgJ + (K^+ + NO_3^-)$$
$$S = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$$

Iodura de argint este foarte puţin solubilă în amoniac, dar este uşor solubilă în cianuri alcaline şi în tiosulfat de sodiu. Clorul o transformă în clorură de argint, cu separaţie de iod.

$$2AgJ + Cl_2 = 2AgCl + J_2$$
$$\text{lim. rec.} = 6\,\gamma\,J;\ \text{lim. dil.} = 1 : 1 \cdot 10^6$$

3) Azotatul de plumb — $Pb(NO_3)_2$ — precipită, la rece, o iodură de plumb galbenă, care la fierbere, se disolvă în multă apă, recristalizând la rece, în foiţe aurii.

4) Clorura paladoasă — $PdCl_2$ — adăugată în exces, precipită iodura paladoasă neagră, care se disolvă în exces de iodură de potasiu.

$$(Pd^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + J^-) = PdJ_2 + (K^+ + Cl^-)$$

5) Sulfatul cupric — $CuSO_4$ —. Ionul cupric oxidează anionul iod, cu separare de iod elementar şi iodură cuproasă. Reacţia este întovărăşită de apariţia unui precipitat brun, care este un amestec de iodură cuproasă şi iod.

$$4(K^+ + J^-) + 2(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) = J_2 + 2CuJ + 2(2K^+ + SO_4^{2-})$$

Pentru a se obţine iodura cuproasă, liberă de iod, se adaugă o soluţie de acid sulfuros, care transformă iodul în acid iodhidric.

$$J_2 + (2H^+ + SO_3^{2-}) + H_2O = 2HJ + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

Scanned with OKEN Scanner

6) Acidul azotos — HNO_2 — adăugat la rece împreună cu acid sulfuric diluat într'o soluţie de iodură, provoacă separarea iodului, soluţia colorându-se în galben până la brun. Această reacţie este foarte sensibilă.

$$2(Na^+ + J^-) + 2(Na^+ + NO_2^-) + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = J_2 + 2(2Na^+ + SO_4^{2-}) + 2NO + 2H_2O$$

lim. rec. = 10 γ J; lim. dil. = $1 : 2 . 10^5$

Iodul se poate identifica adăugând o soluţie de amidon sau scuturând cu sulfură de carbon.

7) Clorura ferică — $FeCl_3$ —. Dacă se adaugă o picătură, două, de clorură ferică, soluţiilor acide de iodură de potasiu, se separă iodul.

$$2(K^+ + J^-) + 2(Fe^{3+} + 3Cl^-) = J_2 + 2(Fe^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-)$$

Scuturând cu cloroform, se obţine o coloraţie roşie-violetă, corespunzătoare iodului disolvat.

8) Bicromatul de potasiu — $K_2Cr_2O_7$. — Iodurile solide, încălzite cu bicromat solid şi acid sulfuric concentrat, dau iod elementar fără a forma combinaţii de cromil volatile:

$$6KJ + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

9) Clorura mercurică — $HgCl_2$. — Ionul mercuric precipită iodura mercurică roşie, în absenţa unui exces de iodură de potasiu; aceasta se disolvă în exces de reactiv, formându-se un anion complex tetraiodomercuric:

$$2(K^+ + J^-) + (Hg^{2+} + 2Cl^-) = HgJ_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

$$HgJ_2 + 2(K^+ + J^-) = \underbrace{2K^+ + [HgJ_4]^{2-}}$$

10) Apa de clor. — Dacă se adaugă apă de clor soluţiilor iodurilor solubile, se separă iodul: acesta este galben în soluţie apoasă, roşu-violet în sulfură de carbon şi dă coloraţia albastră cu amidonul.

$$2(K^+ + J^-) + Cl_2 = J_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

lim. rec. = 40 γ J; lim. dil. = $1 : 2{,}5 . 10^4$

Trebue să se evite excesul de apă de clor, care produce decolorarea soluţiei, în urma formării acidului iodic, faza de oxidare mai avansată a iodului.

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2(H^+ + JO^-) + 10(H^+ + Cl^-)$$

11) Reacţia de oxidare la iodat. O reacţie foarte sensibilă pentru identificarea iodului se bazează pe oxidarea ionului J^- la J_2, apoi la JO_3^-. Oxidarea se poate face cu apă de clor sau apă de brom.

$$2(K^+ + J^-) + Br_2 = 2(K^+ + Br^-) + J_2$$

$$J_2 + 5Br_2 + 6H_2O = 2(H^+ + JO_3^-) + 10(H^+ + Br^-)$$

Excesul de brom se îndepărtează apoi, prin precipitare ca tribromfenol la adăugare de fenol:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3(H^+ + Br^-)$$

Iodatul, rămas în soluţie şi provenit din iodura existentă iniţial, se reduce la

iod elementar, prin adăugarea unei soluții de KJ, acidulată cu H_2SO_4 (sau mai bine cu HCl); iodul elementar se recunoaște cu o soluție de amidon.

$$(H^+ + JO_3^-) + 5(K^+ + J^-) + 3(2H^+ + SO_4^{3-}) = 3J_2 + 3H_2O + 2(2K^+ + SO_4^{2-}) + (K^+ + H^+ + SO_4^{2-})$$

Astfel cantitatea de iod liber devine, de șase ori mai mare decât cantitatea existentă inițial (exemplu de reacție de multiplicare). Lim. rec. = 0,1γ J; lim. dil. = $1:5 \cdot 10^5$.

c) Acidul iodic HJO_3

Acidul iodic se prezintă în cristale. Iodații sunt săruri stabile; cei alcalini sunt solibili în apă, ceilalți sunt greu solubili.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează un precipitat alb, brânzos, de iodat de argint, greu solubil în acid azotic diluat.

$$(K^+ + JO_3^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgJO_3 + (K^+ + NO_3^-)$$

Iodatul de argint se disolvă ușor în amoniac, formând ammina corespunzătoare, solubilă.

$$AgJO_3 + 2NH_3 = \underline{[Ag(NH_3)_2]^+ + JO_3^-}$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — precipită deasemenea iodatul de bariu.

$$2(K^+ + JO_3^-) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba(JO_3)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

3) Acidul sulfuros — H_2SO_3. — Trecând anhidridă sulfuroasă, sau adăugând o soluție apoasă de SO_2, anionul iodic se reduce la iod elementar și soluția se colorează în galben. In soluții concentrate se separă iodul sub formă de precipitat brun.

$$2(H^+ + JO_3^-) + 5(2H^+ + SO_3^{2-}) = J_2 + 5(2H^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

4) Iodura de potasiu — KJ — adăugată în soluție, la o soluție slab acidă de iodat este oxidată de anionul iodic, la iod elementar.

$$(K^+ + JO_3^-) + 5(K^+ + J^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = 3J_2 + 3(2K^+ + SO_4^{2-}) + 3H_2O$$

5) Hidrogen sulfurat — H_2S —. Hidrogenul sulfurat reduce deasemenea acidul iodic, la iod elementar.

$$2(H^+ + JO_3^-) + 5(2H^+ + S^{2-}) = J_2 + 5S + 6H_2O$$

Pentru efectuarea reacțiilor de reducere 3 și 5, caracteristice acidului iodic, se întrebuințează totdeauna puțin reactiv, căci reducătorii întrebuințați în aceste reacții acționează, mai departe, asupra iodului elementar, reducându-l la acid iodhidric. Pentru această etapă de reducere, reacțiile nu mai sunt vizibile, deoarece are loc formarea anionului J^- incolor.

$$J_2 + (2H^+ + SO_3^{2-}) + H_2O = 2(H^+ + J^-) + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

$$J_2 + (2H^+ + S^{2-}) = 2(H^+ + J^-) + S$$

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XV

ACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPA A VI-A A SISTEMULUI PERIODIC

Din grupa a VI-a a sistemului periodic: S, Se, Te, Cr, Mo şi W formează o serie de anioni care se găsesc înscrişi în tabela 18; în tabelă se indică, totodată, şi grupa analitică din care fac parte.

Dintre aceşti acizi, cei corespunzători Se, Te, Cr, Mo şi W, cu proprietăţile lor analitice, au fost studiaţi în partea a doua a manualului, la pag. 188, 190, 121, 185 şi 187, odată cu studiul cationilor respectivi.

In cele ce urmează se vor studia numai acizii sulfului.

Tabela 18

Acizii elementelor din grupa a VI-a a sistemului periodic

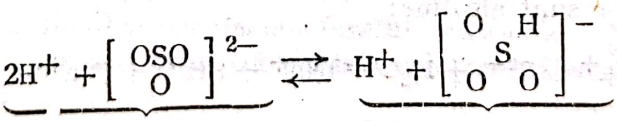
Grupe analitice	S	Se	Te	Cr	Mo	W
II	H_2S	—	—	—	—	—
III	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3	—	H_2MoO_4	—
		H_2SeO_4	H_2TeO_4	H_2CrO_4	—	—
IV	$H_2S_2O_3$	—	—			
V	$H_2S_2O_8$	—	—	—	—	—
VI	H_2SO_4	—	—	—	—	—
VII	—	—	—	—	—	H_2WO_4

Sulf — S

Numărul de ordine 16; greutatea atomică 32,06; valenţa 2—, 4+, 6+.

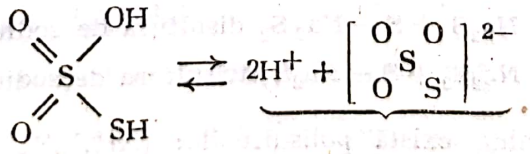
Sulful formează un hidracid H_2S, numit şi hidrogen sulfurat în care este bivalent electronegativ, şi o serie de oxiacizi. Dintre aceştia, de importanţă analitică sunt următorii:

— Acidul sulfuros — H_2SO_3 — pentru care există două formule tautomere:

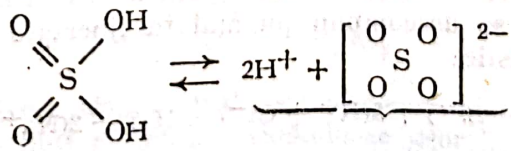


Ambii isomeri se găsesc în soluţie apoasă în echilibru.

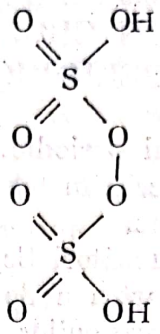
— Acidul tiosulfuric $H_2S_2O_3$:



— Acidul sulfuric H_2SO_4:



— Acidul persulfuric $H_2S_2O_8$:



Dintre aceşti acizi, hidrogenul sulfurat este un gaz, acidul sulfuric lichid, acidul sulfuros este cunoscut numai în soluţie apoasă, acidul persulfuric, cunoscut numai în soluţie sulfurică, iar dela acidul tiosulfuric sunt cunoscute numai sărurile.

Toţi aceşti acizi, care conţin sulf în moleculă, au comună, pe cale uscată reacţia heparului. Aceasta se efetuează în modul următor:

Substanţa de analizat, care conţine sulf, se amestecă intim, într'un mojar, cu un volum egal de carbonat de sodiu anhidru. Din acest amestec, se pune o cantitate mică pe cărbune şi se suflă o flacără reducătoare, până la obţinerea unui reziduu care nu se mai schimbă prin încălzire.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 + 4C = CaO + Na_2S + CO_2 + 4CO$$

Pe o lamă de argint, se pune o picătură de apă şi, cu ajutorul unei spatule, o cantitate din reziduul de pe cărbune. După câtva timp pe lama de argint se observă apariţia unei pete brune, pată datorită sulfurii de argint formate:

$$Na_2S + 2Ag + H_2O + {}^1/_2O_2 = Ag_2S + 2NaOH.$$

a) Acidul sulfhidric H_2S

$$K_1 = 3{,}3 \cdot 10^{-7};\ K_2 = 2{,}0 : 10^{-15}$$

Este un acid bibazic; el formează două serii de săruri: săruri neutre Na_2S şi săruri acide NaSH, numite şi sulfhidraţi sau sulfuri acide. Sulfurile alcaline şi alcalino-pământoase sunt singurele solubile în apă, în care hidrolizează puternic deaceea soluţiile lor sunt alcaline:

$$(2Na^+ + S^{2-}) + H_2O = (Na^+ + SH^-) + (Na^+ + OH^-)$$

Celelalte sulfuri sunt greu solubile în apă. Sulfurile de crom şi aluminiu sunt stabile numai în absenţa apei.

Soluţiile apoase de sulfuri alcaline disolvă sulful şi trec în polisulfuri.

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \text{ disulfura de sodiu}$$

$$Na_2S_2 + S = Na_2S_3 \text{ trisulfura de sodiu}$$

Corespunzător amionului, există polisulfurile: $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S_3$ etc. Sulfura de amoniu galbenă este un amestec din aceste polisulfuri.

1) Acidul clorhidric — HCl. — Adăugând acid clorhidric diluat peste unele sulfuri solide, acestea se descompun punând în libertate hdrogenul sulfurat, un gaz cu miros caracteristic:

$$(2Na^+ + S^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = H_2S + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

2) *Acidul sulfuric concentrat* — H_2SO_4 — descompune toate sulfurile, în special la cald, când se desvoltă SO_2 şi se separă S.

$$(2Na^+ + S^{2-}) + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = (2Na^+ + SO_4^{2-}) + 2H_2O + SO_2 + S$$

Pentru sistemul S/S^{2-} există potenţialele:

la $pH = 11{,}10$, $E_0 = -0{,}36$ V
la $pH = 2{,}5$, $E_0 = 0{,}0$ V
la $pH = 0$, $E_0 = +0{,}14$ V

Sulful astfel separat, prin încălzire mai îndelungată, şi sub influenţa oxidantă a acidului sulfuric, trece tot în bioxid de sulf.

$$S + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = 2H_2O + 3SO_2$$

3) *Azotatul de argint* — $AgNO_3$ — dă un precipitat negru de sulfură de argint.

$$(2Na^+ + S^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2S + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Sulfura de argint nu se disolvă în acid azotic diluat la rece, este însă solubilă la cald.

4) *Acetatul de plumb* $(CH_3.COO)_2Pb$, dă cu sulfurile solubile, un precipitat negru de sulfură de plumb.

$$(2Na^+ + S^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3.COO^-) = PbS + 2(CH_3.COO^- + Na^+)$$

lim. rec. = 0,32 γ Na_2S; lim. dil. = $1:9{,}4 \cdot 10^6$

Sulfurile greu solubile se pot descompune, prin încălzire cu acid clorhidric diluat, dacă în acelaş timp se adaugă un metal comun (Zn, Cd, Sn, sub formă de pulbere), când cationul sulfurii se reduce la metal, sub influenţa hidrogenului în stare născândă:

$$HgS + Zn + 2(H^+ + Cl^-) = Hg + H_2S + (Zn^{2+} + 2Cl^-)$$

5) *Nitrozopentacianoferatul disodic* sau *nitroprusiatul de sodiu* $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$, în soluţie se colorează intens violet în prezenţa sulfurilor solubile, formându-se tionitrozopentacianoferatul tetrasodic $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NOS]$. Hidrogenul sulfurat liber nu formează această coloraţie. Lim. rec. = 1 γ Na_2S; lim. dil. = $1:5:10^4$.

b) Acidul sulfuros H_2SO_3

Acidul sulfuros este un acid bibazic, care se disociază în două etape: $K_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-}$ şi $K_2 = 6{,}24:10^{-8}$.

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$$

Dacă se încearcă să se separe acidul din soluţia apoasă are loc descompunerea acidului sulfuros în anhidridă sulfuroasă şi apă. In soluţie apoasă există un echilibru între acidul sulfuros şi anhidrida sulfuroasă.

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

Neutralizându-se soluţiile acide cu alcalii sau carbonat de sodiu, se obţin sulfiţii, care, în soluţie apoasă, sunt nestabili, oxidându-se uşor la sulfaţi. Numai sulfiţii

Scanned with OKEN Scanner

alcalini sunt uşor solubili în apă, toţi ceilalţi sunt greu solubili. Sărurile sunt însă uşor solubile în acizi minerali, deoarece acidul sulfuros este un acid slab.

1) Acid sulfuric — H_2SO_4 — diluat sau concentrat, descompune sulfiţii cu degajare de bioxid de sulf, gaz care se recunoaşte uşor datorită mirosului caracteristic. El poate fi pus în evidenţă, apropiind de gura eprubetei o hârtie muiată într'un amestec de iodat de potasiu şi amidon, care se colorează în albastru în prezenţa bioxidului de sulf sau a iodului.

Au loc următoarele reacţii:

$$(K^+ + JO_3^-) + 3(2H^+ + SO_3^{2-}) \rightleftarrows (K^+ + J^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-})$$

$$(K^+ + JO_3^-) + 5(K^+ + J^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = 3J_2 + 3H_2O + 3(2K^+ + SO_4^{2-})$$

Iodul elementar care apare colorează în albastru amidonul prezent.

Tot astfel, o hârtie muiată în azotat mercuros se înnegreşte datorită reducerii la mercur elementar.

$$(Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + SO_3^{2-}) = Hg_2SO_3 + 2(H^+ + NO_3^-)$$

$$2Hg_2SO_3 = (Hg_2^{2+} + SO_4^{2-}) + SO_2 + 2Hg$$

2) Azotatul de argint — $Ag\,NO_3$ — formează, cu ionul sulfuros, un precipitat alb, cristalin, solubil în acid azotic, în amoniac şi în tiosulfat.

$$(2Na^+ + SO_3^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2SO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_2SO_3 + 4NH_3 = \underbrace{2[Ag(NH_3)_2]^+ + SO_3^{2-}}$$

$$Ag_2SO_3 + (2Na^+ + SO_3^{2-}) = \underbrace{2Na^+ + [Ag_2(SO_3)_2]^{2-}}$$

Ionul disulfitoargentic se descompune, la cald, cu separare de argint metalic.

$$[Ag_2(SO_3)_2]^{2-} \rightarrow 2Ag + SO_2 + SO_4^{2-}$$

Dacă se fierbe precipitatul de sulfit de argint, se separă deasemenea argintul elementar cenuşiu, cu formarea, în acelaşi timp, a sulfatului de argint.

$$2Ag_3SO_3 = 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2$$

3) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează, în soluţii neutre, cu ionul sulfuros, un precipitat alb de sulfit de bariu, care se disolvă în acizi minerali diluaţi. Deoarece sulfiţii, în soluţie apoasă, trec uşor în sulfaţi, disolvarea nu este completă.

$$(2Na^+ + SO_3^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaSO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Ionul stronţiu formează, deasemenea, un sulfit greu solubil.

4) Azotatul de plumb — $Pb(NO_3)_2$ — precipită sulfitul de plumb; acesta este un precipitat alb, foarte greu solubil în apă, solubil la rece în acid azotic diluat. Prin fierbere, precipită sulfatul de plumb.

$$(2Na^+ + SO_3^{2-}) + (Pb^{2+} + 2NO_3^-) = PbSO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

5) Clorura mercurică — $HgCl_2$. — Acidul sulfuros liber reduce, încet, la temperatura obişnuită, ionul mercuric, la ion mercuros. Prin fierbere, reducerea se face mai repede şi în soluţie, se separă, un precipitat alb de clorură mercuroasă.

$$(2H^+ + SO_3^{2-}) + 2(Hg^{2+} + 2Cl^-) + H_2O = Hg_2Cl_2 + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-)$$

In prezenţa unei exces de acid sulfuros, reducerea are loc mai departe, clorura mercuroasă reducându-se la mercur metalic cenuşiu.

$$Hg_2Cl_2 + (2H^+ + SC_3^{2-}) + H_20 = 2Hg + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-)$$

6) Soluţia de iod — J_2 — de culoare brună este decolorată de acidul sulfuros, iodul elementar reducându-se la anionul iod. Sistemul SO_4^{2-}/SO_3^{-} are $E_0 = + 0{,}33$ V.

$$(2H^+ + SO_3^{2-}) + J_2 + H_2O = 2(H^+ + J^-) + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

7) Hidrogenul în stare născândă — H — reduce acidul sulfuros la hidrogen sulfurat, care se recunoaşte uşor prin mirosul caracteristic.

$$(2H^+ + SO_3^{2-}) + 6H = H_2S + 3H_2O$$

c) Acidul tiosulfuric $H_2S_2O_3$

$$K = 10^{-2}$$

Acidul tiosulfuric liber se descompune uşor în apă, separându-se sulf.

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + HSO_3^- + H^+$$

Deasemenea, sărurile acestuia în soluţii slab acide, nu sunt stabile; ele separă sulf, soluţiile devenind tulburi.

Tiosulfaţii alcalini sunt solubili şi au o reacţie neutră; ceilalţi, cei mai mulţi, sunt greu solubili, dar se disolvă cu mare uşurinţă în exces de tiosulfat de sodiu, cu formare de anioni complecşi tiosulfurici.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4. — Incălzind tiosulfaţii solubili cu acid sulfuric diluat sau concentrat, se separă sulf şi, în acelaşi timp, se degajă anhidridă sulfuroasă, care se recunoaşte după miros sau prin colorarea albastră a hârtiei indicator iodat-amidon.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$. — Dacă se adaugă azotat de argint la soluţia unui tiosulfat alcalin, se obţine un precipitat alb de tiosulfat de argint care devine repede galben, brun şi apoi negru, prin transformarea tiosulfatului în sulfură de argint.

$$(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2S_2O_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + (2H^+ + SO_4^{2-})$$

lim. rec. = 2γ $Ag_2S_2O_3$; lim. dil. = $1 : 2{,}5 \cdot 10^6$.

Tiosulfatul de argint se disolvă în exces de reactiv, cu formare de ioni complecşi, de tipul:

$$[AgS_2O_3]^-,\ [Ag_2(S_2O_3)_2]^{2-},\ [Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$$

Fierbând soluţia în care se găsesc aceşti anioni complecşi, se separă deasemenea sulfura de argint. O comportare analoagă tiosulfatului de argint, prezintă şi alţi cationi care formează sulfuri greu solubile. Prin fierberea tiosulfaţilor, se separă sulfurile corespunzătoare.

3) Clorura de bariu — $BaCl_2$ —. Un exces de clorură de bariu formează un precipitait alb, cristalin, de tiosulfat de bariu, greu solubil în apă rece, uşor solubil la fierbere. Formarea precipitatului este favorizată de agitarea soluţiei cu o baghetă, deoarece tiosulfatul de bariu formează cu uşurinţă soluţii suprasaturate.

$$(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + (Ba^2 + 2Cl^-) = BaS_2O_3 \downarrow + 2(Na^+ + Cl^-)$$

4) Soluţia de iod — J_2. — Soluţia de iod este decolorată imediat de ionul tiosulfuric, care se transformă în tetrationat, iodul elementar fiind redus la anionul iod.

$$2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + J_2 = 2(Na^+ + J^-) + (2Na^+ + S_4O_6^{2-})$$

O reacţie analoagă are loc cu alţi oxidanţi slabi, ca ionul feric, ionul cupric, etc.; în acest caz ionul tiosulfuric se oxidează la ion tetrationic. Oxidanţii puternici cum sunt: bromul, clorul, etc. transformă tiosulfaţii în sulfaţi. Cu permanganat de potasiu se obţine sulfat, lângă tetrationat.

Potenţialul normal al sistemului $S_2O^{-}/S_4O_6^{2-}$ este $E_0 = + 0{,}15$ V, deci este mai reducător decât SO_3^{2-} ($E_0 = + 0{,}22$ V).

5) Acizii — H^+. — Dacă se adaugă acizi la soluţii de tiosulfat, se separă sulf, în urma descompunerii acidului tiosulfuric liber, nestabil.

$$(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = S + (2H^+ + SO_3^{2-}) + 2(Na^+ + Cl^-)$$

6) Cianura de potasiu — KCN. — Dacă se fierbe o soluţie de tiosulfat cu cianură de potasiu, se formează sulfocianură. Adăugându-se soluţiei, clorură ferică, se obţine coloraţia roşie caracteristică: $Fe(SCN)_3$.

$$(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + (K^+ + CN^-) = (K^+ + SCN^-) + (2Na^+ + SO_3^{2-})$$

d) Acidul persulfuric $H_2S_2O_8$

Acidul persulfuric este un acid bibazic. Persulfaţii alcalini sunt solubili. Reacţiile calitative nu sunt reacţii de dublu schimb ci sunt reacţii redox; ele au la bază descompunerea moleculei, cu formare de anion sulfuric şi oxigen liber, care intervine în toate reacţiile, producând oxidare.

1) Apa — H_2O. — Persulfaţii se descompun în soluţie apoasă, încet la rece, repede la cald, în sulfat, oxigen şi acid sulfuric liber.

$$2(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 2H_2O = 2(NH_4^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) + O_2$$

O mare parte din oxigen se degajă ca ozon, care se poate uşor recunoaşte după miros sau, prin albăstrirea hârtiei indicator de iodură de potasiu-amidon (atenţie: iodură nu iodat).

2) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat se comportă ca apa. Dacă se disolvă un persulfat în acid sulfuric concentrat la 0^0 C, rezultă o soluţie puternic oxidantă care conţine acidul lui Caro (H_2SO_5).

3) Azotatul de argint — $AgNO_3$. — La soluţia concentrată a unui persulfat se adaugă hidroxid de amoniu şi câteva picături de azotat de argint. In primul moment se formează peroxid de argint, care oxidează, mai departe, amoniacul la apă şi azot liber

$$(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) + 2H_2O = Ag_2O_2 + 2(2H^+ + SO_5^{2-}) + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

4) Sulfatul de mangan — $MnSO_4$. — La câţiva ml dintr'o soluţie de sulfat de mangan se adaugă puţin hidroxid alcalin şi apoi persulfat de amoniu. Se formează un precipitat brun, în urma oxidării manganului dela mangan bivalent la mangan tetravalent.

$$(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + Mn(OH)_2 + H_2O = H_2MnO_3 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S(O_4^{2-})$$

In prezența ionului de argint (Ag^+) drept catalizator, manganul este oxidat la mangan heptavalent:

$$2(M^{2+} + SO_4^{2-}) + 5(NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5(NH_4^+ + SO_4^{2-}) + 7(2H^+ + SO_4^{2-})$$

Sărurile de nichel, cobalt și plumb sunt deasemenea oxidate la peroxizi, în prezență de alcalii.

5) Iodura de potasiu — KJ — în soluție slab acidulată este descompusă, numai încet, cu separație de iod, de către acidul persulfuric.

$$(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 2(K^+ + J^-) = J_2 + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

6) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată la o soluție de persulfat de amoniu, precipită încet la rece și imediat la fierbere, sulfatul de bariu, insolubil

$$(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 2(Ba^{2+} + 2Cl^-) + 2H_2O = 2BaSO_4 + 2(NH_4^+ + Cl^-) + 2(H^+ + Cl^-) + O_2$$

7) Cu o sare de cupru solubilă și piridină, exemplu: $CuSO_4 + 2\ Py = [CuPy_2]SO_4$ se obține ammina albastră, solubilă, sulfatul dipiridino-cupric. Această soluție tratată cu un persulfat solubil, se precipită o substanță, albastră cristalină, cu constituția: $[CuPy_2]S_2O_8$ (reacția G. Spacu).

8) Cu sărurile de titan tetravalent nu dă coloratia galbenă a acizilor pertitanici; aceasta constitue o diferență față de apa oxigenată.

e) Acidul sulfuric H_2SO_4

Este un acid bibazic, care formează două serii de săruri: sulfați neutri, de exemplu: Na_2SO_4 și sulfați acizi, de exemplu: $NaHSO_4$. Cele mai multe dintre săruri sunt solubile, altele greu solubile, cum este sulfatul de bariu.

1) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează, în soluții care conțin ionul sulfuric, un precipitat alb cristalin: sulfatul de bariu, insolubil în acid clorhidric și azotic.

$$(2Na^+ + SO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaSO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

In cazul sulfaților greu solubili, pentru a pune în evidență ionul sulfuric, se fierb sulfații bine pulverizați, cu soluții concentrate de carbonat de sodiu; rezultă carbonatul metalului respectiv greu solubil, iar în soluție trece sulfat alcalin cu care se face reacția.

2. *Azotatul de plumb* — $Pb(NO_3)_2$ — precipită dintr'o soluție de sulfat solubil, sulfatul de plumb alb, cristalin, puțin solubil în apă și greu solubil în aclool.

$$(2Na^+ + SO_4^{2-}) + (Pb^{2+} + 2NO_3^-) = PbSO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

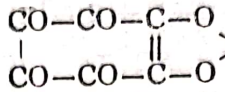
Sulfatul de plumb este solubil în acetat de amoniu și tartrat de amoniu, formând săruri complexe solubile, cum s'a văzut la plumb. Mai este solubil în H_2SO_4 concentrat formându-se $Pb(SO_4H)_2$, apoi în KOH concentrat, în $Na_2S_2O_3$ și în HNO_3 concentrat, precum și în hexametafosfat de sodiu.

3) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — nu precipită în soluții diluate; numai în soluții concentrate se obține un precipitat alb, cristalin, sulfatul de argint.

$$(2Na^+ + SO_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2SO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

4) Acetatul de benzidină produce un precipitat alb, cristalin cu ionii SO_4^{2-} : sulfatul de benzidină.

5) Rodizonatul de bariu  Ba de culoare roşie, este decolorat de ionul SO_4^{2-}, formându-se sulfatul de bariu, mai puţin solubil decât rodizonatul.

CAPITOLUL XVI

ACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPA A V-A A SISTEMULUI PERIODIC

Din grupa a V-a a sistemului periodic elementele: N, P, As şi V formează o serie de anioni cuprinşi în tabela 19, care arată grupa analitică din care fac parte.

Acizii arsenului şi vanadiului, cu proprietăţile lor analitice, au fost studiaţi în partea a doua a tratatului, la pag. 172 şi 183, odată cu studiul cationilor respectivi.

Acum vor fi descrişi acizii azotului şi ai fosforului.

Tabela 19

Acizii elementelor din grupa a V-a a sistemului periodic

Grupe analitice	N	P	As	V
II	HNO_2	H_3PO_2	—	—
III	—	HPO_3, $H_4P_2O_6$, H_3PO_3, $H_4P_2O_7$	—	—
IV	—	H_3PO_4	H_3AsO_3, H_3AsO_4	H_3VO_4
V	HNO_3	—	—	—

1. Azot — N

Număr de ordine 7; greutatea atomică 14,008; valenţe 3—, 2+, 3+, 4+, 5+.

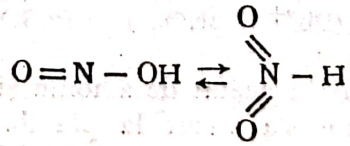
Azotul este un gaz incolor, cu molecula extrem de stabilă.

El formează doi acizi: azotos şi azotic.

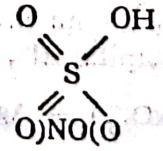
Sărurile acestor doi acizi, respectiv azotiţii şi azotaţii, încălziţi cu acid sulfuric concentrat, se descompun, cu degajarea unui gaz brun: NO_2.

a) Acidul azotos HNO_2

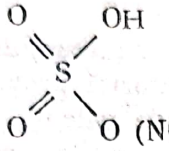
Acidului azotos îi corespund două formule tautomere:



deduse din reacţiile chimice. Acidul azotos nu este stabil decât sub formă de acid nitrosilsulfuric:



Soluţia se numeşte „nitroză" şi poate fi considerată ca un amestec de anhidridă sulfurică şi azotoasă. In adevăr, cu apa acesta se descompune, dând acid azotos şi acid sulfuric.



$$(NO) + H_2O = HNO_2 + H_2SO_4$$

Azotiţii, prin opoziţie cu acidul azotos, sunt stabili în apă şi o mare parte dintre ei sunt solubili. Alături de azotiţii simpli, se cunosc azotiţi complecşi, a căror solubilitate este funcţie de cationul fixat în anionul complex. De exemplu acidul hexanitrocobaltic $H_3[Co(NO_2)_6]$ are sarea de sodiu solubilă, pe când sarea de potasiu este greu solubilă.

Reacţii pe cale uscată. Azotiţii, încălziţi pe cărbune, se descompun, determinând arderea vie a cărbunelui, produsă de oxigenul rezultat prin descompunerea azotitului.

Reacţiile ionului. Reacţiile calitative ale anionului azotos pun în evidenţă caracterul oxidant sau reducător al acidului azotos, şi mai puţin formarea de combinaţii greu solubile. In adevăr, anionul azotos (NO_2^-) se poate reduce uşor la NO, N_2O, N_2 şi NH_3, când funcţionează ca un oxidant, dar poate fi şi oxidat la NO_3^-, când este reducător.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat descompune, la cald, azotiţii, cu degajare de vapori bruni de NO_2.

$$2(Na^+ + NO_2^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = 2(H^+ + NO_2^-) + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$3(H^+ + NO_2^-) \rightarrow 2NO + (H^+ + NO_3^-) + H_2O$$

$$2(H^+ + NO_2^-) \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

Cu acidul sulfuric concentrat reacţionează la fel, însă mult mai violent.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează, în soluţia unui azotit alcalin, un precipitat alb cristalin: azotitul de argint, uşor solubil în acid azotic.

$$(Na^+ + NO_2^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgNO_2 + (Na^+ + NO_3^-)$$

3) Iodura de potasiu — KJ — în soluţie, în prezenţa acidului sulfuric, la care se adaugă cantităţi mici de azotit de potasiu, se oxidează, separându-se iod, care colorează soluţia în brun.

$$(K^+ + NO_2^-) + (K^+ + J^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = {}^1/_2\, J_2 + NO + (2K^+ + SO_4^{2-}) + H_2O$$

Sistemul NO_2^-/NO are $E_0 = +\ 0{,}98$ V.

lim. rec. = 1 γ azotit; lim. dil. = $1 : 5 : 10^5$.

Reacţia este sensibilă, fără a fi însă specifică, deoarece o serie de alţi oxidanţi reacţionează la fel.

4) Sulfatul feros — $FeSO_4$ —. Dacă la o soluţie slab acidă de azotit se adaugă o soluţie concentrată de sulfat feros, pătura de contact se colorează în brun, în urma formării unei combinaţii de adiţiune $(FeSO_4)x\,(NO)y$. Acidul azotic reacţionează la fel, dar numai în prezenţa acidului sulfuric concentrat.

$$2(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(Na^+ + NO_2^-) + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = 2NO + (2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}) + (2Na^+ + SO_4^{2-}) + 2H_2O$$

$$xFeSO_4 + yNO = (FeSO_4)x(NO)y$$

Scanned with OKEN Scanner

5) Sulfatul de hidrazină — $H_2SO_4 \cdot H_2N—NH_2$ — reduce azotiții la N_2O, N_2 și NH_3, hidrazina oxidându-se.

$$2N_2H_4 + 3HNO_2 = 2N_2O + N_2 + NH_3 + 4H_2O$$

6) Permanganatul de potasiu — $KMnO_4$ —. In reacțiile de până acum, azotiții s'au comportat, în general, ca oxidanți, datorită proprietății de a ceda oxigen și a se reduce la diferite etape inferioare de valență. Față de permanganat care este un oxidant mai energic decât acidul azotos, acesta se comportă ca un reducător, reducând anionul permanganic la cationul manganos, iar anionul azotos se oxidează la anionul azotic.

Această reacție se efectuează adăugându-se, la soluția slab sulfurică de azotit, o soluție de permanganat; aceasta din urmă se decolorează datorită distrugerii anionului permanganic.

$$2(K^+ + MnO_4^-) + 5(Na^+ + NO_2^-) + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = 5(Na^+ + NO_3^-) + 2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 3H_2O$$

(7+ → 2+; 3+ → 5+)

7) Acidul sulfanilic și α -naftilamina. Acidul azotos formează, în prezența unui amestec de acid sulfanilic și α-naftilamină, un azocolorant roșu. Lim. rec. = 0,01 γ HNO_2; lim. dil. = $1 : 5.10^6$.

Reactivul constituit din cele două combinații se păstrează separat și se amestecă la executarea reacției.

1. Se disolvă 0,5 g acid sulfanilic în 150 ml acid acetic diluat.
2. Se fierb 0,2 g α-naftilamină cu 20 ml de apă, care se decantează în 150 ml acid azotic diluat. Soluțiile se păstrează la întuneric. La amestecare, trebue să fie perfect clare și incolore.

8) Hidrogenul în stare născândă — H — în mediu alcalin, reduce, cantitativ azoiții la amoniac.

$$(Na^+ + NO^-) + 6H = NH_3 + (Na^+ + OH^-) + H^2O$$

Reacția se execută într'o capsulă de porțelan, în care se adaugă soluția de azotit; aceasta trebue să nu conțină ioni de amoniu. Se adaugă grăunțe de zinc, pulbere de aluminiu sau mai bine aliaj Devarda și hidroxid de sodiu. După reacție, soluția încălzită degajă NH_3.

9) Azida de sodiu — NaN_3 —, în mediu acid, este descompusă de acidul azotos, cu degajare abundentă de gaze:

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$

Reacția se face pe lamă, la microscop.

b) Acidul azotic HNO_3

Reacții pe cale uscată. Azotații încălziți pe cărbune se descompun, iar cărbunele arde viu, datorită oxigenului rezultat din descompunerea azotaților.

Acidul azotic este un acid puternic; soluțiile apoase conțin anionul NO_3^-

(monovalent), în care cei trei atomi de oxigen se găsesc repartizaţi simetric. Formula structurală este:

$$H^+ + \left[\begin{matrix} O & O \\ & N \\ & O \end{matrix}\right]^-$$

Toţi azotaţii metalelor sunt solubili în apă, deaceea acidul azotic nu are reacţii de precipitare prin cationi. Unele baze organice, însă, formează azotaţi greu solubili, astfel, încât aceste combinaţii sunt reactivi de precipitare.

Cele mai multe reacţii au la bază caracterul oxidant al moleculei de acid azotic, care se reduce uşor din forma pentavalentă la cea bivalentă (NO), apoi la azot elementar (N_2) şi, mai departe, la amoniac (NH_3). Alături de aceste reacţii anorganice, sunt o serie de reacţii de culoare, cu substanţe organice, care constau tot în acţiunea oxidantă a acidului azotic.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 —. Numai acidul sulfuric concentrat poate descompune azotaţii în stare uscată la cald, cu degajarea unui gaz brun NO_2; azotiţii sunt descompuşi chiar în soluţie de acidul sulfuric diluat (ei pot fi descompuşi chiar de un acid mai slab, cum e acidul acetic).

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$
$$2HNO_3 \rightarrow N_2O_5 + H_2O$$
$$N_2O_5 \rightarrow 2NO + {}^3/_2O_2$$
$$NO + {}^1/_2O_2\ (aer) = NO_2$$

2) Sulfatul feros — $FeSO_4$ — este oxidat, reducând acidul azotic la oxid de azot care, în prezenţa unui exces de sulfat feros, formează o combinaţie brună, solubilă:

$$(FeSO_4)x\ (NO)y$$

Reacţia se efectuează astfel: se pulverizează 0,2 g sulfat feros şi se dizolvă, la rece, în 1 ml de apă. Se adaugă soluţia care conţine azotatul şi se agită. Se inclină eprubeta şi se lasă să se prelingă încet 1 ml de acid sulfuric concentrat, astfel încât acidul să se aşeze sub soluţia din eprubetă (având o greutate specifică mai mare). Se îndreaptă eprubeta, fără agitare, şi se observă că, la contactul celor două pături, apare un inel brun. Prin agitare în prezenţa unor cantităţi mici de azotat, culoarea dispare, în urma descompunerii combinaţiei colorate solubile.

3) Aliajul Devarda (Cu, + Al, + Zn). Azotaţii sunt reduşi la amoniac în mediu alcalin de către aliajul Devarda. Reacţia se execută adăugând hidroxid de sodiu şi aliaj Devarda la soluţia care conţine azotatul; se aduce la fierbere: se constată un miros pronunţat de amoniac.

$$(Na^+ + NO_3^-) + 4Zn + 7(Na^+ + OH^-) = NH_3 + 4(2Na^+ + ZnO_2^{2-}) + 2H_2O,\ \text{sau}$$
$$(Na^+ + NO_3^-) + 4Zn + 7(Na^+ + OH^-) + 6H_2O = NH_3 + 4\ \underbrace{2Na^+ + [Nn(OH)_4]^{2-}}$$

4) Nitron — $C_{20}H_{14}N_4$ —. Nitronul, 1,4-difenil-endanilo-dihidrotriazol, formează cu azotaţii un precipitat alb, cristalin, de azotat de nitron. Reacţia se execută în modul următor: 1 ml din soluţia de analizat este tratat cu o picătură de acid sulfuric diluat, la care se adaugă 2—3 picături de reactiv. In prezenţa unor cantităţi mari de azotat, se formează, imediat, un precipitat voluminos cristalin.

Reactivul se prepară disolvând 10 g nitron, în 100 ml. acid acetic 5%. Soluţia se filtrează dacă este necesar şi se păstrează în flacoane de culoare închisă.

Scanned with OKEN Scanner

5) Benzenul — C_6H_6 — dă în prezenţă de acid sulfuric, nitrobenzen. Pentru executarea reacţiei se pune într'o eprubetă puţin din substanţa solidă, se adaugă 2 picături de benzen, şi 0,5 ml acid sulfuric concentrat. Se formează nitrobenzenul care se recunoaşte prin mirosul caracteristic de migdale amare.

$$HNO_3 + C_6H_6 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Reacţia a fost recomandată de G. G. Longinescu.

6) Difenilamina — $(C_6H_5)_2NH$ — este oxidată la tetrafenil-hidrazină. La o soluţie de difenilamină în acid sulfuric concentrat, se adaugă câteva picături dintr'o soluţie care conţine un azotat. Se obţine o coloraţie albastră intensă, formându-se tetrafenilhidrazina; lim. rec. = 0,5 γ HNO_3; lim. dil. = $1:10^5$.

$$2(C_6H_5)_2NH + {}^1/_2O_2 = (C_6H_5)_4N_2 + H_2O$$

Reacţia este foarte sensibilă, fără a fi însă specifică, deoarece este dată de mulţi oxidanţi.

7) Brucina — $C_{23}H_{26}O_4N_2 . 4H_2O$ — dă o coloraţie. Soluţia de analizat se tratează cu un volum de trei ori mai mare de acid sulfuric concentrat. Se adaugă 1 ml soluţie de brucină (0,2 g brucină în 100 ml acid sulfuric concentrat). Se obţine o coloraţie roşie, care însă trece foarte repede în portocaliu, apoi în galben şi la urmă în galben-verde. Reacţia este specifică pentru acidul azotic, deoarece acidul azotos nu o dă. Lim. rec. = 0,06 γHNO_3; lim. dil. = $= 1:10^6$.

8) Hidrogenul în stare născândă — H —, în mediu acid (zinc cu acid acetic) reduce azotaţii la azotiţi (spre deosebire de reducerea în mediu alcalin, — reacţia 3 — care merge până la amoniac). Azotiţii se recunosc apoi prin formarea colorantului azotic roşu, cu acidul sulfanilic şi α-naftilamina (reacţia 7, dela acidul azotos). Această reacţie este foarte sensibilă — utilizată microchimic — şi specifică.

9) Clorura de iridiu — $IrCl_4$ — produce, la cald, cu azotiţii, o coloraţie albastră foarte sensibilă. (Reacţia lui Ivanov V.)

10) Clorhidratul de diaminofenol — $C_6H_3(NH_2)_2OH . 2HCl$ —, cu azotaţii în mediu acid, produce o coloraţie roşie, foarte sensibilă (Buznea şi Cernătescu). Cernătescu).

2. Fosfor — P

Numărul de ordine 15; greutatea atomică 30,98; valenţa 3—, 3+, 5+.

Fosforul formează o serie de oxiacizi în care este tri- sau pentavalent, cum sunt: acidul hipofosforos, fosforos, apoi orto-, meta- şi pirofosforic.

a) Acidul hipofosforos H_3PO_2

$$K = 1{,}0 . 10^{-2}$$

Acesta este un acid reducător; el trece uşor în acid fosforic:

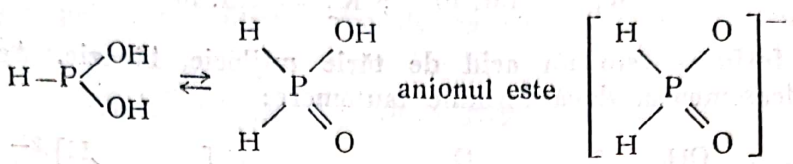
$$2H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_4 + PH_3$$

Aceasta este o reacţie de dismutaţie.

Sărurile acidului hipofosforos se numesc hipofosfiţi. In soluţie apoasă ei sunt reducători, căci ionul hipofosforos trece în ion fosforic.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul hipofosforos este monobazic în săruri; el există în două forme tautomere.



Reacţiile acidului hipofosforos se bazează pe puterea lui reducătoare.

Reacţii pe cale uscată. Prin calcinarea hipofosfiţilor, se obţine pirofosfat şi hidrogen fosforat.

$$NaH_2PO_2 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O + PH_3$$

Reacţiile ionului. 1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 —. Hipofosfitul de sodiu, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, la cald, se oxidează la acid fosforic, reducând acidul sulfuric la anhidridă sulfuroasă.

$$(Na^+ + H_2PO_2^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = (H^+ + H_2PO_2^-) + (Na^+ + HSO_4^-)$$

$$(H^+ + H_2PO_2^-) + 2(2H^+ + SO_4^{2-}) = 2SO_2 + (3H^+ + PO_4^{3-}) + 2H_2O$$

2) Hidroxidul de potasiu — KOH —. Fierbând o soluţie concentrată de hidroxid de potasiu cu hipofosfit, acesta se oxidează, în primul rând, la fosfit, şi final la fosfat, cu degajare de hidrogen (reacţie redox şi de dismutaţie).

$$(K^+ + H_2PO_2^-) + (K^+ + OH^-) = (2K^+ + HPO_3^{2-}) + H_2$$

$$2K^+ + HPO_3^{2-}) + (K^+ + OH^-) = (3K^+ + PO_4^{3-}) + H_2$$

3) Sulfatul de cupru — $CuSO_4$ — este redus de acidul hipofosforos la metal. In soluţii concentrate, metalul fin divizat descompune, catalitic, apa, cu degajare de hidrogen.

$$(H^+ + H_2PO_2^-) + (Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + H_2O = Cu + (2H^+ + SO_4^{2-}) + (2H^+ + HPO_3^{2-})$$

4) Soluţia de iod — J_2 —. Acidul hipofosforos reduce, în soluţii acide, iodul elementar la anionul iod. In mediu alcalin, această reducere are loc foarte încet; dacă la soluţia acidă a unui hipofosfit, se adaugă o soluţie brună de iod, aceasta se decolorează imediat.

5) Hidrogenul în stare născândă — H — reduce acidul hipofosforos la hidrogen fosforat, care se recunoaşte prin mirosul lui caracteristic (de usturoi); dacă se aprinde amestecul de hidrogen fosforat, acest amestec arde cu o flacără verde. Hidrogenul fosforat mai poate fi pus în evidenţă în modul următor: se astupă gura eprubetei în care se efectuează reacţia cu o foaie de hârtie de filtru, umezită cu azotat de argint; aceasta se înnegreşte, în urma formării fosfurii de argint.

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$$

$$H_3PO_2 + 4H = H_3P + 2H_2O$$

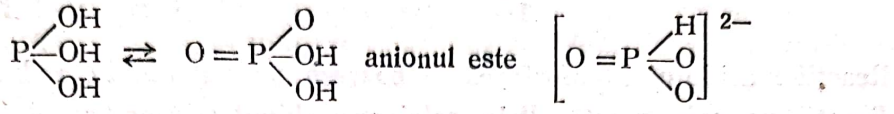
$$H_3P + 3AgNO_3 = Ag_3P + 3HNO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Acidul fosforos H_3PO_3

$$K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2};\ K_2 = 7{,}0 \cdot 10^{-2}$$

Acidul fosforos este un acid de tărie mijlocie, bibazic. Acestui acid îi corespund, deasemenea, două formule tautomere:



El formează două feluri de săruri: fosfiţi monometalici, de exemplu fosfitul monosodic NaH_2PO_3 şi fosfiţi dimetalici de exemplu fosfitul disodic Na_2HPO_3. Sărurile alcaline şi sarea de calciu sunt solubile. Celelalte săruri neutre sunt greu solubile.

Reacţiuni pe cale uscată. Fosfiţii calcinaţi se descompun, cu degajare de hidrogen fosforat:

$$8Na_2HPO_3 \rightarrow 2H_3P + 4Na_3PO_4 + Na_4P_2O_7 + H_20$$

Aceasta este o reacţie de dismutaţie.

Reacţiile ionului. *1) Acidul sulfuric* — H_2SO_4 —. Acidul fosforos reduce acidul sulfuric concentrat, la fierbere; se obţine anhidridă sulfuroasă.

$$(2H^+ + HPO_3^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = SO_2 + (3H^+ + PO_4^{3-}) + H_2O$$

2) *Azotatul de argint* — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unui fosfit formează un precipitat alb: fosfitul diargentic. Dacă reacţia se execută în soluţii concentrate, precipitatul alb se înnegreşte repede la rece, datorită separării argintului metalic. In soluţii diluate, reducerea are loc numai la cald.

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2HPO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_2HPO_3 + H_2O = 2Ag + (3H^+ + PO_4^{3-})$$

3) *Clorura de bariu* — $BaCl_2$ — precipită un fosfit de bariu dibazic; acesta este un precipitat alb, solubil în acizi.

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaHPO_3 + (Na^+ + Cl^-)$$

4) *Acetatul de plumb* — $(CH_3COO)_2Pb$ — adăugat la soluţia unui fosfit, formează un precipitat alb, de fosfit de plumb, insolubil în acid acetic.

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3 . COO^-) = PbHPO_3 + 2(CH . COO^- + Na^+)$$

5) *Clorura mercurică* — $HgCl_2$ — adăugată la soluţia unui fosfit, este redusă, încet la rece, mai repede la cald, la clorură mercuroasă, care se separă ca precipitat alb.

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + 2(Hg^{2+} + 2Cl^-) + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2(Na^+ + Cl^-) + (3H^+ + PO_4^{3-})$$

Dacă acidul fosforos se află în mare exces, clorura mercuroasă se reduce până la mercur metalic numai la cald:

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + Hg_2Cl_2 + H_2O = 2Hg + 2(Na^+ + Cl^-) + (3H^+ + PO_4^{3-})$$

6) Hidrogenul în stare născândă — H — format din zinc şi acid sulfuric, în soluţia unui fosfit, îl reduce pe acesta la hidrogen fosforat, care se poate recunoaşte prin una dintre reacţiile caracteristice (vezi reacţia Nr. 5 dela acidul hipofosforos):

$$(2H^+ + HPO_3^{2-}) + 6H = H_3P + 3H_2O$$

7) Acidul sulfuros — H_2SO_3 — este redus de acidul fosforos la hidrogen sulfurat:

$$3(2H^+ + HPO_3^{2-}) + (2H^+ + SO_3^{2-}) = 3(3H^+ + PO_4^{3-}) + H_2S$$

8) Hidroxidul de potasiu — KOH — în soluţie foarte concentrată şi la fierbere oxidează o soluţie de fosfit la fosfat, cu degajare de hidrogen:

$$(2K^+ + HPO_3^{2-}) + (K^+ + OH^-) = (3K^+ + PO_4^{3-}) + H_2$$

9) Soluţia de iod — J_2 — oxidează uşor fosfiţii, însă numai în prezenţă de bicarbonat, spre deosebire de hipofosfiţi, care se oxidează numai în mediu acid.

$$(2Na^+ + HPO_3^{2-}) + J_2 + 2(Na^+ + OH^-) = 2(Na^+ + J^-) + (2Na^+ + HPO_4^{2-}) + H_2O$$

c) Acidul ortofosforic — H_3PO_4 —

Acidul (orto) fosforic este un acid de tărie mijlocie, tribazic, cu cele trei constante de disociere bine diferenţiate.
în care:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 8{,}1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1{,}2 \cdot 20^{-7}$$

$$K_3 = \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}, \text{ la } 18^0C$$

Ca acid tribazic, acidul fosforic formează trei serii de săruri: fosfaţi monometalici sau primari NaH_2PO_4; fosfaţi bimetalici sau secundari Na_2HPO_4; fosfaţi trimetalici sau terţiari Na_3PO_4. Fosfaţii alcalini sunt solubili în apă. Dintre ceilalţi fosfaţi, se disolvă mai ales fosfaţii monometalici, fosfaţii dimetalici se disolvă mai puţin, iar fosfaţii trimetalici sunt cei mai greu solubili.

Fosfaţii se mai pot numi respectiv: diacizi când s'a înlocuit numai un atom de hidrogen cu un atom de metal monovalent; monoacizi când s'au înlocuit doi atomi de hidrogen şi neutri (cu toate că Na_3PO_4 reacţionează în apă, puternic bazic din cauza hidrolizei) când s'au înlocuit toţi trei atomii de hidrogen prin metale.

Reacţiuni pe cale uscată. Fosfaţii anhidri, încălziţi pe cărbune cu magneziu, se reduc la fosfuri, care sub acţiunea umidităţii, produc hidrogen fosforat; acesta se recunoaşte uşor după mirosul caracteristic.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8Mg = 8MgO + Ca_3P_2$$

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Incălziți pe cărbune, fosfații lasă un reziduu care, în cazul fosfaților primari, formează o masă sticloasă de metafosfat Me_1PO_3. Calcinând în această masă sticloasă unii oxizi metalici, se formează ortofosfați frumos coloraţi, care constituie perlele de fosfat. In loc de a se întrebuința un fosfat primar alcalin la facerea perlelor, se întrebuințează fosfatul secundar de sodiu şi amoniu, numit şi sarea de fosfor: $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$. Sarea de fosfor se comportă la calcinare ca şi un fosfat primar:

$$NaNH_4HPO_4 . 4H_2O \rightarrow 5H_2O + NH_3 + NaPO_3$$

$$NaPo_3 + CuO \rightarrow CuNaPO_4 \text{ (perlă albastră)}$$

Reacțiile ionului. *1) Azotatul de argint* — $AgNO_3$ — formează cu ionul fosforic un precipitat galben de fosfat triargentic. Reacția este cantitativă numai în soluții neutre, deoarece precipitatul se disolvă uşor în acizi; deasemenea el se disolvă şi în amoniac. Lim. rec. = 200 γ fosfat; lim. dil. = $1:3.10^4$.

$$(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + 3(Ag^+ + NO_3^-) \rightleftarrows Ag_3PO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-) + (H^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_3PO_4 + 6NH_3 = 3\underbrace{[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-}}$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată la soluția unui fosfat, dă un precipitat alb de fosfat de bariu monoacid. In prezența amoniacului, se obține fosfatul terțiar de bariu; ambii sunt solubili în acizi minerali şi în acid acetic. Lim. rec. = 500 γ fosfat; lim. dil. = $1:10^4$.

$$(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaHPO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

$$2(Na^+ + HPO_4^{2-}) + 3(Ba^{2+} + 2Cl^-) + 2NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 4(Na^+ + Cl^-) + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

3) Molibdatul de amoniu — $(NH_4)_2MoO_4$ —. Dacă la soluția unui fosfat se adaugă molibdat de amoniu şi acid azotic în mare exces, precipită chiar la rece, prin şedere, sau imediat, prin încălzire, fosfomolibdatul de amoniu sub formă de precipitat galben, cristalin, solubil în alcalii şi în amoniac.

$$(3H^+ + PO_4^{3-}) + 12(2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + 21(H^+ + NO_3^-) =$$
$$= (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O + 21(NH_4^+ + NO_3^-)$$

Acidul dela care derivă această combinație este dodeca-molibdatofosforic, care s'ar obține dacă cei şase atomi de oxigen ai acidului ortofosforic, ($H_3PO_4 + 2H_2O \rightarrow H_7O_6$ (acidul hexaoxofosforic), repartizați în jurul fosforului, ar fi înlocuiți prin radicalul $Mo_2O_7^{2-}$.

4) Clorura de magneziu — $MgCl_2$. — Dacă la soluția unui fosfat se adaugă clorură de magneziu şi o soluție amoniacală de clorură de amoniu, se obține un precipitat alb, cristalin de fosfat amoniaco-magnezian:

$$(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + (Mg^{2+} + 2Cl^-) + (NH_4^+ + OH^-) =$$
$$= MgNH_4PO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

5) Clorura ferică — $FeCl_3$ — formează cu soluția unui fosfat secundar alcalin un precipitat galben de fosfat terțiar.

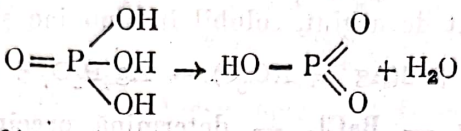
$$(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + (Fe^{3+} + 3Cl^-) \rightleftarrows FePO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + (H^+ + Cl^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

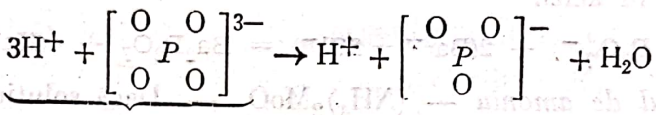
Reacţia este reversibilă, deoarece fosfatul feric se disolvă, din cauza ionilor de hidrogen, puşi în libertate. Dacă însă se adaugă puţin acetat de sodiu, care va consuma ionii de hidrogen, reacţia devine cantitativă. Cum însă un exces de acetat alcalin are o acţiune de disolvare la rece, asupra fosfatului feric, precipitarea se face la cald. Reacţia de mai sus serveşte la separarea acidului fosforic.

d) Acidul metafosforic HPO_3

Acidul metafosforic se obţine prin calcinarea acidului fosforic.



Scriind ionic, se obţine:



Acidul metafosforic este monobazic şi de tărie mijlocie. Metafosfaţii alcalini şi cel de magneziu sunt solubili în apă; restul sărurilor sunt greu solubile; ele se disolvă însă în acid azotic diluat, în exces de acid metafosforic sau în metafosfat alcalin.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$. — Ionul metafosforic formează, cu ionul de argint, în soluţie, un precipitat alb, care se disolvă în acizi minerali şi în amoniac.

$$(Na^+ + PO_3^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgPO_3 + (Na^+ + NO_3^-)$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează cu soluţia unui metafosfat un precipitat alb de metafosfat de bariu, care se disolvă în exces de reactiv.

$$(4Na^+ + P_2O_3^-) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba(PO_3)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

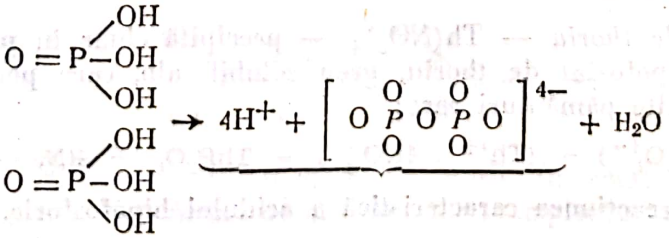
3) Sulfatul de cupru — $CuSO_4$ — formează cu soluţia unui metafosfat, un precipitat alb-verzui, de metafosfat de cupru; acesta este greu solubil în apă, uşor solubil în acid acetic şi în exces de reactiv.

$$2(Na^+ + PO_3^-) + (Cu^{2+} + SO_4^{2-}) = Cu(PO_3)_2 + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

4) Albuşul de ou în soluţie este coagulat de acidul metafosforic sau de soluţia acetică a unui metafosfat.

e) Acidul pirofosforic $H_4P_2O_7$

Acidul pirofosforic se obţine prin deshidratarea a două molecule de acid fosforic.



Acidul pirofosforic este un acid tetrabazic. In soluție apoasă, este un acid de tărie mijlocie, cu patru constante de disociere, bine distincte:

$$K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-1};\ K_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-2};\ K_3 = 2{,}1 \cdot 10^{-6};\ K_4 = 4{,}1 \cdot 10^{-10} \qquad (18°C)$$

Fiecare constantă se referă la disocierea progresivă a câte unui ion de hidrogen, așa cum s'a arătat la acidul fosforic.

Sărurile se numesc pirofosfați. Cele alcaline sunt solubile în apă, restul sărurilor, în special cele neutre, sunt greu solubile; toate sunt solubile în acizi minerali.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează cu soluția unui pirofosfat un precipitat alb de pirofosfat de argint, solubil în amoniac și în acid azotic.

$$(4Na^+ + P_2O_7^{4-}) + 4(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_4P_2O_7 + 4(Na^+ + NO_3^-)$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — determină precipitarea unui pirofosfat de bariu, solubil în acizi.

$$(4Na^+ + P_2O_7^{4-}) + 2(Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba_2P_2O_7 + 4(Na^+ + Cl^-)$$

3) Molibdatul de amoniu — $(NH_4)_2MoO_4$ —. Dacă soluției unui pirofosfat i se adaugă, la rece, molibdat de amoniu, soluția continuă să rămână limpede. La fierbere, însă, se obține un precipitat galben cristalin, care este fosfomolibdatul de amoniu. Prin încălzire, acidul pirofosforic s'a hidratat formând două molecule de acid fosforic. In mod analog se comportă acidul metafosforic, și metafosfații.

f) Acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$

Este un acid tetrabazic, cu patru constante de disociere distincte; pentru fiecare treaptă respectiv (K_1 pentru disocierea unui H^+, etc.).

$$K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-3};\ K_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-3};\ K_3 = 5{,}4 \cdot 10^{-8};\ K_4 = 9{,}4 \cdot 10^{11}$$

Soluția este un mediu reducător, mai slab însă decât acidul fosforos și hipofosforos. Sărurile sunt, în general, greu solubile în apă, iar cele neutre sunt greu solubile chiar în acizi.

1) Azotatul de argint — $AgNO_3$. — Adăugând la soluția unui hipofosfat, o soluție de azotat de argint, se obține un precipitat alb de hipofosfat de argint:

$$(4Na^+ + P_2O_6^{4-}) + 4(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_4P_2O_6 + 4(Na^+ + NO_3^-)$$

Prin ședere în soluție, la rece, sau mai repede la cald, are loc o reducere; precipitatul se brunează, fără însă să se separe argint metalic; aceasta îl diferențiază de acidul fosforos și hipofosforos. Hipofosfatul de argint este insolubil în acid acetic și greu solubil în acid azotic diluat.

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează cu soluția unui hipofosfat, un precipitat alb de hipofosfat de bariu, insolubil în acid acetic, dar solubil în acizi minerali:

$$(4Na^+ + P_2O_6^{4-}) + 2(Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba_2P_2O_6 + 4(Na^+ + Cl^-)$$

3) Azotatul de thoriu — $Th(NO_3)_4$ — precipită chiar în prezența acizilor concentrați, un hipofosfat de thoriu, greu solubil, alb, care permite separarea thoriului de celelalte pământuri rare:

$$(4Na^+ + P_2O_6^{4-}) + (Th^{4+} + 4NO_3^-) = ThP_2O_6 + 4(Na^+ + NO_3^-)$$

Aceasta este reacțiunea caracteristică a acidului hipofosforic.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XVII

ACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPA A IV-A A SISTEMULUI PERIODIC

Siliciu — Si

Numărul de ordine 14; greutatea atomică 28,06; valența 4+.

Siliciul se găsește, în natură, sub formă de silicați, în care siliciul prezintă numai un grad de oxidare, fiind tetravalent. Bioxidul de siliciu SiO_2 este anhidrida acidului metasilicic și se găsește liberă în natură. Toți acizii derivă dela această anhidridă. In seria de acizi există: acidul ortosilicic — H_4SiO_4 — metasilicic — H_2SiO_3, — și acizii polisilicici, dintre care cel mai simplu este acidul disilicic — $H_2Si_2O_5$. — Acești acizi pot fi considerați ca formându-se din combinarea anhidridei cu apă, în diferite raporturi:

$$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4, \text{ acidul ortosilicic}$$
$$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_3, \text{ „ metasilicic } (K_1 = 10^{-10};\ K_2 = 10^{-12})$$
$$2SiO_2 + 2H_2O = H_4Si_2O_3, \text{ „ disilicic}$$

Sărurile numite silicați se împart, după solubilitate, în două clase:
— silicații alcalini solubili în apă;
— silicații celorlalte metale sunt greu solubili în apă, ei pot fi: solubili în acizi minerali și insolubili în acizi minerali.

La analizare, silicații insolubili în acizi, se topesc cu amestecuri fondante (carbonat de sodiu, carbonat de sodiu și carbonat de potasiu, etc.) transformându-i astfel, în silicați alcalini.

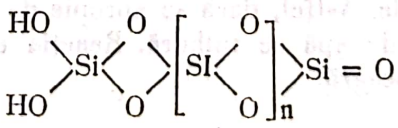
Anhidrida silicică sau acidul silicic reacționează cu acid fluorhidric, formând acidul complex, hexafluosilicic $H_2[SiF_6]$.

a) Acidul (meta) silicic H_2SiO_3

Acidul meta-silicic este un acid slab, astfel încât sărurile solubile, silicații alcalini, hidrolizează, soluțiile având o reacție puternic alcalină. Caracterul acid al acestora este pus în evidență prin solubilitatea acidului silicic în hidroxizi și carbonați alcalini. In apă, solubilitatea acidului diferă după gradul de dispersiune, implicit după modul de preparare.

Cu cât molecula acidului este mai hidratată, cu atât el se disolvă mai ușor. Cu cât este mai anhidră, cu atât este mai greu solubil în apă, acizi și alcalii. Astfel, acidul silicic deshidratat, prin încălzire la 100°C, nu se mai disolvă în acizi, dar se disolvă în alcalii.

Acidul silicic, în primele trei zile dela formarea lui în mediu apos, se comportă ca o combinație moleculară, difuzând mai mult decât 90%. După un timp, pierde prin ședere, mai încet la rece și mai repede la cald, o parte din apa de hidratare și urmează o condensare a moleculelor primare, formându-se molecule mari de acizi polisilicici de tipul:



Aceste molecule mari se pot găsi în soluții. In acest caz, există soluții limpezi de acid silicic, sub formă de hidrosol, iar precipitatul se numește hidrogel.

Acidul silicic are proprietăţile materiei coloidale şi soluţiile lui capătă caracterul soluţiilor coloidale. Deaceea, hidrogelul poate să apară sub acţiunea ionilor de hidrogen (precipitare cu acizi), până la un *p*H anumit, sau prin acţiunea electroliţilor (precipitare cu săruri), sau prin deshidratare (evaporarea soluţiilor).

Reacţii pe cale uscată. Dacă se încălzeşte puţin silicat într'o perlă de fosfat, oxizii metalici se disolvă, iar bioxidul de siliciu rămâne ca o suspensie insolubilă (schelet de siliciu).

Calcinate pe cărbune, combinaţiile siliciului lasă un reziduu greu fuzibil; dacă acestui reziduu i se adaugă o picătură de azotat de cobalt şi se continuă calcinarea, se obţine o masă albastră caracteristică.

1) Acidul clorhidric — HCl. — Dacă soluţiei unui silicat solubil în apă, sau unei suspensii de silicat greu solubil în apă, însă solubil în acizi, i se adaugă acid clorhidric, se obţine un precipitat voluminos de acid silicic.

$$(2Na^+ + SiO_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = H_2SiO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$
$$(Ba^{2+} + SiO_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = H_2SiO_3 + (Ba^{2+} + 2Cl^-)$$

La rece, precipitarea nu este complectă, căci o parte din acidul silicic rămâne coloidal în soluţie. Pentru a precipita cantitativ, se evaporă soluţiile acide pe baie de apă la uscare, în câteva rânduri, până când tot acidul silicic se separă ca anhidridă SiO_2, o pulbere albă.

2) Clorura de amoniu — NH_4Cl — adăugată la soluţia unui silicat, formează un precipitat gelatinos de acid silicic, insolubil în acizi concentraţi. Precipitarea se explică în modul următor: silicatul alcalin hidrolizează în soluţia apoasă, conform reacţiei de mai jos, deoarece acidul silicic este un acid slab.

$$(2Na^+ + SiO_3^{2-}) + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2(Na^+ + OH^-)$$

Prin adăugare de săruri de amoniu, cu o hidroliză acidă, ionii de oxidril se fixează la ionul amoniu; astfel reacţia este orientată numai către dreapta, până când acidul silicic este precipitat cantitativ.

3) Clorura de zinc — $ZnCl_2$. — La soluţia unui silicat alcalin se adaugă o soluţie de hexammină de zinc; aceasta se obţine prin adăugarea unui exces de amoniac la clorură de zinc, pentru ca precipitatul de hidroxid de zinc format în primul moment, să se disolve. In aceste condiţii se obţine un silicat de zinc, precipitat alb, greu solubil.

$$(Zn^{2+} + 2Cl^-) + 2(NH_4^+ + OH^-) = Zn(OH)_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$
$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = \underbrace{[Zn(NH_3)_6]^{2-} + 2OH^-}$$
$$(2Na^+ + SiO_3^{2-}) + \underbrace{[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-} = ZnSiO_3 + 2(Na^+ + OH^-) + 6NH_3$$

4) Acidul fluorhidric — HF — formează tetraflorura de siliciu. Intr'un creuzet de plumb sau de platină, se pune silicatul solid şi câteva picături de acid fluorhidric, apoi acid sulfuric concentrat şi se încălzeşte. Se degajă un gaz, incolor care este tetrafluorura de siliciu. Aceasta, în prezenţa apei, separă, în urma hidrolizei, acidul silicic. Astfel, dacă se apropie de gura eprubetei o baghetă înmuiată în apă, picătura de apă se tulbură. Reacţia este mai vizibilă dacă se întrebuinţează o baghetă neagră.

$$(2H^+ + SiO_3^{2-}) + 4(H^+ + F^-) = SiF_4 + 3H_2O$$
$$SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4(H^+ + F^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

5) Molibdatul de amoniu — $(NH_4)MoO_4$ — formează cu silicaţii solubili, în soluţie acidă, silicomolibdatul de amoniu, galben, solubil. Reacţia se manifestă deci, prin schimbarea culorii soluţiei dela incolor la galben şi nu prin formarea unui precipitat (spre deosebire de H_3PO_4 şi H_3AsO_4)

$$H_2SiO_3 + 12(2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + 20(H^+ + NO_3^-) =$$
$$= 4NH_4^+ + [(Si(Mo_2O_7)_6)H_4]^{4-} + 20(NH_4^+ + NO_3^-) + 9H_2O$$

b) Acidul hexafluosilicilic — $H_2(SiF_6)$

Acidul fluosilicic este un acid complex, cunoscut numai în soluţii apoase, în opoziţie cu sărurile lui care sunt stabile. Cele mai multe săruri sunt solubile în apă; fac excepţie fluosilicatul de potasiu şi rubidiu, care sunt săruri greu solubile în apă, ca şi sarea de bariu. Reacţiile sunt datorite anionului complex $[SiF_6]^{2-}$, sau descompunerii anionului.

Fluosilicaţii calcinaţi se descompun lăsând un reziduu de fluorură alcalină, care dă toate reacţiile anionului fluor, degajându-se tetrafluorura de siliciu, gaz care tulbură apa.

$$K_2[SiF_6] \rightarrow 2KF + SiF_4$$

1) Acidul sulfuric concentrat — H_2SO_4 — adăugat peste un fluosilicat, îl descompune cu degajare de acid fluorhidric (care atacă sticla) şi de tetrafluorură de siliciu, care deasemenea poate fi pusă în evidenţă prin reacţiile caracteristice:

$$Na_2[SiF_6] + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SiF_4 + 2HF$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată la o soluţie, în apă de acid hexafluosilice, formează un precipitat alb, cristalin de fluosilicat de bariu.

$$2Na^+ + [SiF_6]^{2+} + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba[SiF_6] + 2(Na^+ + Cl^-)$$

3) Clorura de potasiu — KCl — în soluţie concentrată formează cu o soluţie a acidului fluosilicic un precipitat gelatinos de fluosilicat de potasiu, care este puţin solubil în apă, insolubil în alcool de 50%, solubil însă în clorură de amoniu.

$$2Na^+ + [SiF_6]^{2-} + 2(K^+ + Cl^-) = K_2[SiF_6] + 2(Na^+ + Cl^-)$$

4) Hidroxidul de amoniu — NH_4OH — descompune fluosilicaţii solubili cu separare de acid silicic.

$$2Na^+ + [SiF_6]^{2-} + 4(NH_4^+ + OH^-) = Si(OH)_4 + 2(Na^+ + F^-) + 4(NH_2^+ + F^-)$$

Hidroxizii alcalini se comportă la fel.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XVIII

ACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPA A III-A A SISTEMULUI PERIODIC

Acidul boric H_3BO_3

$K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$

Dintre elementele grupei a treia a sistemului periodic, singur borul formează acidul boric, acid care face parte din grupa a treia analitică.

Soluţiile acidului boric reacţionează foarte slab acid. Constanta întâia de disociere fiind $5{,}8 \cdot 10^{-10}$, ea variază mult cu diluţia (creşte cu concentraţia). Dacă se încălzeşte acidul ortoboric H_3BO_3 la 100° C, el trece în acid metaboric HBO_2. Incălzit mai departe, la 160° C trece într'un acid tetraboric $H_2B_4O_7$. Printr'o calcinare mai avansată, pierde complect apa şi se transformă în anhidrida borică B_2O_3.

Sărurile numite boraţi derivă dela acidul meta- şi tetraboric. Boraţii sunt solubili în apă şi au o reacţie alcalină pronunţată, în urma hidrolizei provocate de anionul boric, corespunzător unui acid foarte slab. In soluţiile de borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ se află în prezenţă; metaborat, acid boric şi hidroxid de sodiu:

$$(2Na^+ + B_4O_7^{2-}) + 3H_2O \rightleftarrows 2(Na^+ + BO_2^-) + 2H_3BO_3$$

$$(Na^+ + BO_2^-) + 2H_2O \rightleftarrows (Na^+ + OH^-) + H_3BO_3$$

Hidroliza creşte cu diluţia astfel, încât în soluţii foarte diluate de borax, se găseşte numai acidul boric. Astfel, reacţiile boraţilor sunt în funcţie de concentraţie şi temperatură. Boraţii sunt relativ greu solubili; se disolvă însă uşor în acizi diluaţi şi în clorură de amoniu.

Boraţii hidrataţi, încălziţi pe cărbune sau pe firul de platină, se umflă, pierd apa de cristalizare, apoi se transformă într'o masă sticloasă perfect transparentă: perla de borax. Aceasta disolvă oxizii metalici, formând metaboraţi coloraţi caracteristic.

$$Na_2B_4O_7 + CuO \rightarrow Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2 \text{ (perlă verde)}$$

Incălzind această perlă în flacăra reducătoare, metaboratul de cupru se reduce la sare cuproasă şi final, la cupru metalic.

$$4NaBO_2 + 2Cu(BO_2)_2 + \rightarrow 2CuBO_2 + 2NaBO_2 + Na_7B_4O_7 + CO \text{ perlă incoloră}$$

$$2CuBO_2 + 2NaBO_2 + C \rightarrow 2Cu + Na_2BO_4O_7 + CO \text{ (perlă roşie).}$$

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4. — Se ia, cu firul de platină, puţin din sarea care conţine bor, se umezeşte cu acid sulfuric concentrat şi se introduce în conul exterior incolor al flacării. Flacăra se colorează în verde caracteristic.

Reacţia se mai poate efectua şi în modul următor: se pune boratul într'o capsulă de porţelan, se adaugă alcool, câteva picături de acid sulfuric şi se aprinde, amestecându-se cu o baghetă. Alcoolul arde cu o flacără verde, datorită boratului de etil; $B(OC_2H_5)_3$.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — formează cu soluţiile de borax, metaboratul de argint; acesta este un precipitat alb care, la diluare mare, sau prin fierbere, hidrolizează, cu separare de oxid de argint brun.

$$(2Na^+ + B_4O_7^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^- + 3H_2O = 2AgBO_2 + 2H_3BO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O + 2H_3BO_3$$

Metaboratul de argint este solubil în amoniac şi acid azotic.

3) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — formează în soluţii concentrate, un metaborat de bariu, alb.

$$2(Na^+ + BO_2^-) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = Ba(BO_2)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Precipitatul este solubil în acizi diluaţi şi în clorură de amoniu.

4) Curcuma. Intr'o soluţie a unui borat, acidulată cu acid clorhidric, se introduce o hârtie indicatoare de curcuma şi se usucă apoi într'o etuvă, la 100° C. Hârtia se colorează în brun. Dacă se adaugă puţin hidroxid alcalin, se colorează în albastru.

Lim. rec. = 0,02 γ B; lim. dil. = $1:2{,}5 \cdot 10^6$.

5) Fluorurile alcaline reacţionează cu acidul boric, formând fluoborura alcalină respectivă şi hidroxidul alcalin liber:

$$H_3BO_3 + 4(K^+ + F^-) = \underbrace{(K^+ + [BF_4]^-)} + 3(K^+ + OH^-)$$

Pentru ca reacţia să nu fie împiedicată de alte substanţe prezente, boratul se încălzeşte cu acid sulfuric concentrat şi alcool metilic, se formează esterul boric, care distilă:

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightleftarrows 3H_2O + B(OCH_3)_3$$

In această reacţie, apa este îndepărtată de către acid sulfuric şi deaceea echilibrul este deplasat spre dreapta. Esterul se prinde în apă distilată, când se descompune:

$$B(OCH_3)_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3CH_3OH$$

Dacă acestei soluţii i se adaugă o fluorură alcalină, are loc reacţia de formare a hidroxidului alcalin:

$$H_3BO_3 + 4(K^+ + F^-) = \underbrace{(K^+ + [BF_4]^-)} + 3(K^+ + OH^-)$$

Hidroxidul alcalin se recunoaşte dacă este adăugat la o soluţie de $MnSO_4$ şi $AgNO_3$; în urma reacţiei oxido-reducătoare care are loc, se formează MnO_2 brun şi Ag liber, negru.

$$(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) + 4(K^+ + OH^-) = MnO_2 + 2Ag + \\ + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 2(K^+ + NO_3^-) + 2H_2O$$

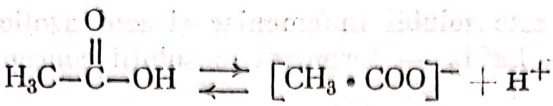
CAPITOLUL XIX

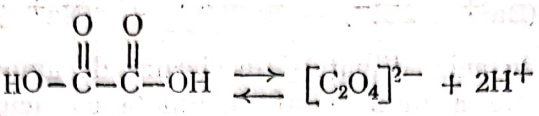
ACIZII CU CARBON IN MOLECULĂ

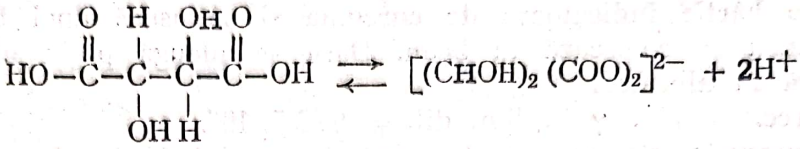
Această grupă cuprinde acizii care au cel puţin un atom de carbon în moleculă. In cele ce urmează se vor descrie acidul carbonic şi un număr de acizi organici de o importanţă mai mare în analiză şi anume:

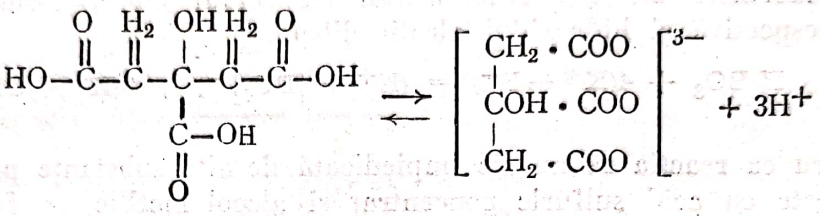
Acidul formic $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \rightleftarrows [COOH]^- + H^+$

Acidul carbonic $HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \rightleftarrows [CO_3]^{2-} + H^+$

Acidul acetic 

Acidul oxalic 

Acidul tartric 

Acidul citric 

Toţi aceşti acizi, în soluţie apoasă, disociază numai atomii de hidrogen care sunt fixaţi la grupa — COOH, numită carboxil. Acidul formic şi acetic, care are o singură grupă, este monobazic; acidul oxalic şi tartric, sunt bibazici, iar acidul citric, tribazic.

Se consideră că fac parte din această grupă şi un alt număr de acizi care au deasemenea în molecula lor un atom de carbon, (tab. 20) cum sunt:

Acidul cianhidric $H—C\equiv N \rightleftarrows H^+ + [CN]^-$

Acidul tiocianic sau sulfocianhidric $H—S—C\equiv N \rightleftarrows H^+ + [SCN]^-$

Acidul cianic $H—O—C\equiv N \rightleftarrows H^+ + [CNO]^+$

La aceşti acizi simpli se adaugă acizii complecşi, care derivă din cei enumeraţi anterior, şi anume:

Acidul hexacianoferos sau ferocianhidric $H_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4H^- + [Fe(CN)_6]^{4-}$

Acidul hexacianoferic sau fericianhidric $H_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3H^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

Acidul hexacianocobaltic sau cobalticianhidric $H_3[Co(CN)_6] \rightleftarrows 3H^+ + [Co(CN)_6]^{3-}$

Tabela 20

Acizii cu carbon în moleculă

Grupe analitice	Acizi
I	HCN, HSCN $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$
II	HCOOH, $CH_3 \cdot COOH$, HCNO
III	H_2CO_3 $H_2C_2O_4$ tartric, citric

Scanned with OKEN Scanner

a) Acidul formic H·COOH

Acidul formic este un acid monobazic, destul de tare, constanta de disociere fiind $1{,}2\ 10^{-4}$ (la 18^0 C). Sărurile lui se numesc formiaţi. Formiaţii greu solubili obţinuţi în reacţiile acidului, sunt nestabili; ei se descompun în urma acţiunii reducătoare a acidului.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat adăugat la un formiat pune în libertate acid formic, care se recunoaşte uşor prin mirosul înţepător. Dacă se adaugă acid sulfuric concentrat, formiaţii se descompun cu degajare de oxid de carbon, care poate fi aprins în eprubetă; el arde cu o flacără albastră.

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO$$

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la o soluţie concentrată de formiat precipită formiatul de argint alb, cristalin, care, la încălzire, separă argint metalic.

$$(Na^+ + HCOO^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = HCOOAg + (Na^+ + NO_3^-)$$

$$2HCOOAg \rightarrow 2Ag + CO_2 + HCOOH$$

In prezenţa amoniacului, nu are loc separare de argint.

3) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — adăugat la soluţia unui formiat, precipită, la rece, formiatul mercuros; încălzind precipitatul, în suspensie, se separă mercur metalic.

$$2(Na^+ + HCOO^-) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = (HCOO)_2Hg_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$(HCOO)_2Hg_2 \rightarrow 2Hg + CO_2 + HCOOH$$

4) Clorura mercurică — $HgCl_2$ — în soluţie diluată, adăugată la soluţia unui formiat, formează un precipitat alb de clorură mercuroasă. Cantităţi mari de acid clorhidric sau de cloruri alcaline împiedică reacţia:

$$(Na^+ + HCOO^-) + 2(Hg^{2+} + 2Cl^-) = Hg_2Cl_2 + CO_2 + (Na^+ + Cl^-) + (H^+ + Cl^-)$$

b) Acidul carbonic H_2CO_3

Acidul carbonic este un acid bibazic, şi are anionul:

$$\left[\begin{matrix} O & O \\ & C \\ O & O \end{matrix}\right]^{2-}$$

Acest acid nu este cunoscut în libertate. Anhidrida carbonică se disolvă în apă, suferind o parţială hidratare, în urma căreia în soluţie apoasă se găseşte şi acidul:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Această hidratare are loc în suficientă măsură, astfel, încât moleculele acidului se găsesc disociate ca ale oricărui acid bibazic. Astfel, în soluţie, se găsesc ionii HCO_3^-, H^+ şi CO_3^{2-}, alături de molecule de CO_2. La încălzire, molecula acidului carbonic se descompune şi se degajă anhidrida carbonică. In soluţie apoasă, acidul carbonic funcţionează ca acid bibazic, având două disocieri succesive pentru cei doi atomi de hidrogen.

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

Pentru prima etapă de disociere, constanta $K_1 = 3 : 10^{-7}$, iar pentru a doua $K_2 = 1{,}3\ 10^{-11}$.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile numite carbonaţi pot fi monometalice, de exemplu $NaHCO_3$, numiţi şi carbonaţi acizi sau bicarbonaţi şi bimetalice, carbonaţii neutri, de exemplu: Na_2CO_3. Dintre carbonaţii neutri, sunt solubili numai cei alcalini. Soluţiile lor au o reacţie alcalină, aşa cum se petrece la toate sărurile acizilor slabi. Astfel, soluţia de carbonat de sodiu are o reacţie alcalină, ca urmare a reacţiei de hidroliză:

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + H_2O \rightleftarrows (Na^+ + HCOO_3^-) + (Na^+ + OH^-)$$

Unii carbonaţi greu solubili se disolvă în prezenţa unui exces de acid carbonic, formând carbonat acid solubil.

$$MgCO_3 + (H^+ + HCO_3^{2-}) \rightleftarrows (Mg^{2+} + 2HCO_3^-)$$

Prin fierberea acestor soluţii, carbonaţii acizi solubili se descompun, degajând bioxid de carbon şi precipitându-se carbonatul neutru.

$$(Mg^{2+} + 2HCO_3^-) \rightleftarrows MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Carbonaţii, în soluţie sau solizi, sunt descompuşi de acizii mai tari decât acidul carbonic (acetic, clorhidric, etc.), cu degajare de bioxid de carbon (efervescenţă).

Carbonaţii alcalini, încălziţi pe cărbune, se topesc fără descompunere. Cei mai mulţi carbonaţi se descompun în oxid metalic şi bioxid de carbon; oxizii metalelor nobile obţinuţi din carbonaţii respectivi se descompun mai departe în metal şi oxigen.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat descompune carbonaţii la rece, cu degajare de bioxid de carbon. Pentru culegerea bioxidului de carbon, reacţia se execută într'o eprubetă prevăzută cu un dop şi un tub îndoit de două ori, în unghi drept. Ramura lungă a tubului se introduce într'o eprubetă în care se găseşte o soluţie de hidroxid de bariu. Se încălzeşte eprubeta unde are loc descompunerea carbonatului; bioxidul de carbon barbotând prin soluţia de hidroxid de bariu, o tulbură, în urma apariţiei unui precipitat alb de carbonat de bariu.

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = (2Na^+ + SO_4^{2-}) + CO_2 + H_2O$$

$$CO_2 + (Ba^{2+} + 2OH^-) = BaCO_3 + H_2O$$

2) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată în soluţia unui carbonat, precipită carbonatul de bariu alb, solubil în acizi şi în soluţii saturate cu bioxid de carbon.

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaCO_3 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

3) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unui carbonat formează un precipitat alb de carbonat de argint, care, prin fierbere, ia o culoare brună, în urma transformării carbonatului de argint, în oxid de argint.

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2CO_3 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

$$Ag_2CO_3 \rightarrow CO_2 + Ag_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

c) Acidul acetic $CH_3—COOH$

Acidul acetic este un acid monobazic slab. Constanta de disociere la 18°C, este $1{,}8\ 10^{-5}$. Sărurile numite acetaţi sunt, în mare parte, solubile; ceva mai greu solubilă este sarea de argint. Acetaţii alcalini sunt deasemenea solubili; soluţiile lor au o reacţie alcalină, în urma hidrolizei sării şi formării moleculei de acid acetic, slab disociată.

$$(Na^+ + CH_3 . COO^-) + H_2O \rightleftarrows CH_3 . COOH + (Na^+ + OH^-)$$

Reacţii pe cale uscată. Se amestecă într'un mojar un acetat solid cu trioxid de arsen. Se introduce o cantitate de amestec într'un tub închis şi se încălzeşte. Din tub se degajă un gaz cu un miros foarte pătrunzător, displăcut, şi în acelaşi timp, foarte otrăvitor, format din oxid de cacodil (oxidul dimetil diarsenios)

$$4CH_3 \cdot COONa + As_2O_3 = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!As-O-As<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2Na_2CO_3 + 2CO_2$$

Prin calcinare în tub, acetaţii alcalini se descompun în carbonaţi şi acetonă.

$$2CH_3 . COONa \rightarrow CH_3 . CO . CH_3 + Na_2CO_3$$

Acetaţii metalelor alcalino-pământoase şi ai pământurilor rare se descompun la încălzire, lăsând un reziduu fix de oxid. Acetaţii metalelor nobile se descompun deasemenea; reziduul obţinut prin încălzire este metalul respectiv.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat, adăugat unui acetat solid, determină degajarea unui miros caracteristic datorită acidului acetic pus în libertate.

$$2CH_3 . COONa + H_2SO_4 = 2CH_3 . COOH + Na_2SO_4$$

Adăugând acid sulfuric concentrat, se pune deasemenea în libertate acidul acetic. Dacă însă se adaugă şi puţin alcool şi se încălzeşte cu multă precauţie, se formează esterul — acetat de etil —, care are miros caracteristic de fructe.

$$CH_3 . COOH + C_2H_5OH = CH_3 . COO . C_2H_5 + H_2O$$

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — precipită acetatul de argint numai în soluţii concentrate; acesta este o combinaţie albă, cristalină, care se disolvă, prin diluare, mai uşor la fierbere.

$$(Na^+ + CH_3 . COO^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = CH_3 . COOAg + (Na^+ + NO_3^-)$$

3) Clorura ferică — $FeCl_3$ — adăugată la soluţia unui acetat produce o coloraţie roşie-brună, în urma formării unei combinaţii complexe solubile, şi anume: clorură triferidiolhexacetică; coloraţia se datoreşte cationului complex:

$$\left[\begin{matrix} (C_2H_3O_2)_6 \\ Fe_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^+$$

Dacă se fierbe soluţia brună, se obţine un precipitat brun de acetat bazic de fier, prin care tot fierul din soluţie este separat.

d) Acidul oxalic $C_2O_4H_2$

Acidul oxalic este o substanţă frumos cristalizată cu două molecule de apă. Soluţia apoasă arată reacţia unui acid bibazic, tare, având două constante de disociere: $K_1 = 5{,}9\ 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}4\ 10^{-5}$ (25°C).

Sărurile se numesc oxalaţi şi pot fi neutre; de exemplu $C_2O_4K_2$ sau acide, de exemplu: C_2O_4HK. Oxalaţii alcalini şi oxalatul de magneziu, sunt solubili în apă. Restul oxalaţilor sunt greu solubili, dar se disolvă în acizi minerali.

O altă proprietate a acidului oxalic, este de a forma ioni complecşi cu unii ioni metalici, cum este fierul, cromul, nichelul, etc. Combinaţia de fier este solubilă; disolvarea petelor de rugină cu sare de măcriş (acid oxalic) se datoreşte formării acestui complex.

Oxalaţii calcinaţi se descompun cu foarte puţină carbonizare, lăsând ca reziduu fix carbonat, cum este cazul oxalaţilor alcalini, oxizi, în cazul metalelor alcalino-pământoase, şi metalul în cazul metalelor nobile, a fierului, nichelului, etc.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 —. Incălzind un amestec de acid sulfuric şi oxalat solid, acesta se descompune, degajându-se un amestec gazos de bioxid şi oxid de carbon care, aprins, arde cu o flacără albastră.

$$C_2O_4Na_2 + H_2SO_4 = C_2O_4H_2 + Na_2SO_4$$

$$C_2O_4H_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO$$

Acidul sulfuric acţionează, ca deshidratant în descompunerea acidului oxalic.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unui oxalat, formează un precipitat alb de oxalat de argint, greu solubil în apă, dar uşor solubil în amoniac şi acid azotic.

$$(2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = C_2O_4Ag_2 + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

3) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată la soluţia unui oxalat, precipită oxalatul de bariu alb, solubil în exces mare de reactiv, şi chiar în acid acetic.

$$(2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = C_2O_4Ba + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

4) Clorura de calciu — $CaCl_2$ — adăugată la soluţia unui oxalat, formează un precipitat alb, cristalin, de oxalat de calciu. Combinaţia este insolubilă în exces de reactiv şi în acid acetic. Se disolvă în acid clorhidric şi azotic diluat. Dacă se adaugă hidroxid de amoniu în aceste soluţii acide, se reprecipită oxalatul de calciu; acesta este cel mai greu solubil oxalat, cu excepţia oxalaţilor pământurilor rare, care se disolvă mai greu în acizi diluaţi.

e) Acidul tartric $C_4O_6H_6$

Acidul tartric, cristalizează anhidru. In soluţie apoasă se comportă ca un acid bibazic, având două constante de disociere pentru cei doi atomi de hidrogen carboxilici:

$$K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-3}; \qquad K_2 = 2{,}9 \cdot 10^{-5}$$

Scanned with OKEN Scanner

In molecula acidului tartric, grupările şi atomii, prezintă aranjamente diferite în spaţiu, fapt care determină existenţa unor molecule cu proprietăţi fizice diferite; aşa numiţii isomeri sterici. Proprietăţile chimice sunt însă identice, căci sunt datorite ionului tartric dibazic:

$$[(CHOH)_2 . (COO)_2]^{2-}$$

Sărurile, monometalice se numesc bitartraţi, iar când sunt neutre, tartraţi. Tartraţii neutri alcalini sunt solubili în apă; de exemplu tartratul de sodiu şi potasiu, sarea Seignette. Tartraţii acizi sunt greu solubili; excepţie face tartratul acid de sodiu, care este solubil; cei de potasiu, amoniu, etc. sunt greu solubili. Unele dintre metalele grele formează deasemenea tartraţi solubili; este cazul tartraţilor cu cationul trivalent de aluminiu, crom, fier. Restul tartraţilor sunt greu solubili în apă. Ei se disolvă, însă, mai mult sau mai puţin, în tartrat neutru alcalin, formând complecşi solubili.

Reacţii pe cale uscată. Acidul tartric încălzit la 170°C se topeşte, iar la încălzire mai puternică se descompune, degajând vapori cu un miros de zahăr ars şi lăsând un rest de cărbune.

Tartratul de amoniu se descompune la fel, lăsând numai un rest de cărbune. Tartraţii alcalini se descompun în mod analog; rămâne însă un rest de cărbune şi carbonat alcalin, care produce efervescenţă cu acizii.

Tartraţii metalelor alcalino-pământoase se descompun, deasemenea, degajând vapori mirositori lăsând un rezidiu de cărbune şi carbonat, când sunt mai slab încălziţi; sau de cărbune şi oxid metalic, când sunt calcinaţi puternic.

Tartraţii metalelor a căror oxizi se reduc uşor pe cărbune se descompun în mod analog, dar lasă un rezidiu de metal şi cărbune (Ag, Pb, Fe, etc.).

Reacţiile ionului. 1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — adăugat peste acid tartric, sau peste un tartrat solid, produce carbonizarea acestuia, iar acidul sulfuric se reduce la anhidridă sulfuroasă.

2) *Azotatul de argint* — $AgNO_3$ — adăugat la acid tartric nu determină nicio precipitare, deoarece tartratul de argint se disolvă în acid azotic. Dacă azotatul de argint se adaugă la soluţia neutră a unui tartrat, se formează imediat un precipitat alb de tartrat neutru de argint.

$$2(Na^+ + [(CHOH)_2 . (COO)_2]^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = [(CHOH)_2 . (COO)_2]Ag_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Tartratul de argint se disolvă în acid azotic, în amoniac şi în exces de tartrat alcalin. Dacă se încălzeşte soluţia amoniacală de tartrat de argint, se obţine un depozit de argint. Această reacţie poate servi la punerea în evidenţă a urmelor de ion tartric aflate în soluţie. Reacţia se execută în modul următor: la soluţia tartratului, se adaugă în picături soluţia de azotat de argint, până nu mai precipită şi apoi hidroxid de amoniu, deasemenea în picături, până la disolvarea complectă a precipitatului alb. Eprubeta cu soluţia limpede se introduce într'un vas cu apă caldă (60 . . . 70°C). După 15—20 min. pe pereţii eprubetei se formează o oglindă foarte frumoasă, de argint metalic.

3) *Clorura de bariu* — $BaCl_2$ — adăugată în exces soluţiei concentrate şi neutre a unui tartrat alcalin formează, în absenţa sărurilor de amoniu un precipitat alb.

$$2Na^+ + [(CHOH)_2 . (COO)_2]^{2-} + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = [(CHOH)_2 . (COO)_2]Ba + 2(Na^+ + Cl^-)$$

4) Clorura de potasiu — KCl — adăugată unei soluţii neutre de tartrat alcalin, nu formează un precipitat. Dacă însă se acidulează soluţia cu acid acetic, apare un precipitat alb, cristalin, de tartrat acid de potasiu. Formarea are loc imediat, sau după câtva timp de aşteptare. Apariţia precipitatului se poate grăbi, frecându-se pereţii epubretei cu o baghetă.

$$(2H^+ + [(CHOH)_2 . (COO)_2]^{2-}) + (K^+ + Cl^-) \rightleftarrows [CHOH)_2(COO)_2]HK + (H^+ + Cl^-)$$

Tartratul acid de potasiu se disolvă uşor în acizi minerali, în alcalii şi în carbonaţi alcalini.

Când se face precipitarea în soluţii concentrate de acid tartric, se adaugă acetat de sodiu pentru a se înlătura acţiunea disolvantă a acidului mineral, rezultat din reacţie.

f) Acidul citric $C_6O_7H_8$

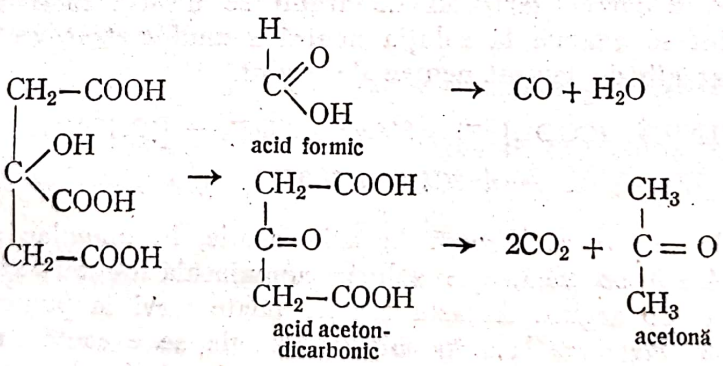
Acidul citric este o substanţă bine cristalizată, solubilă în apă. Soluţia are proprietăţile unui acid tribazic, cu trei etape de disociere a atomilor de hidrogen, corespunzând la trei constante de disociere diferite:

$$K_1 = 8{,}2 . 10^{-4};\ K_2 = 5 . 10^{-5};\ K_3 = 1{,}8 . 10^{-6}$$

Sărurile se numesc citraţi, cei alcalini sunt solubili. In multe cazuri ei formează citraţi dubli solubili, cu citraţii metalelor grele. In aceste soluţii reactivii obişnuiţi, ca hidroxizii, carbonaţii, etc. nu mai precipită ionul metalului greu.

La calcinare, citraţii se comportă ca şi tartraţii.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 —. Dacă se încălzesc citraţii sau acidul citric, cu acid sulfuric concentrat, are loc o descompunere cu degajare de oxid de carbon, bioxid de carbon, acetonă şi apă. In acelaşi timp are loc o carbonizare, obţinându-se un rezidiu negru de cărbune. Cărbunele reduce, mai departe, acidul sulfuric, astfel încât se degajă şi anhidridă sulfuroasă.

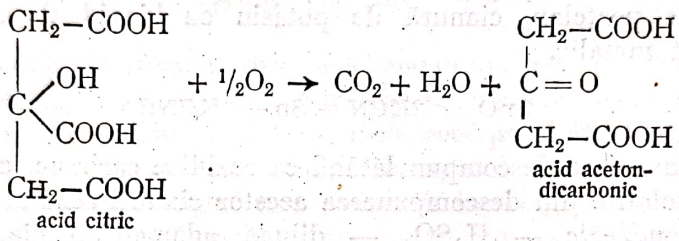


2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la o soluţie neutră de citrat, formează un precipitat alb floconos, de citrat neutru de argint ($Ag_3C_6O_7H_5$) uşor solubil în acid azotic, cum şi în amoniac. Incălzind soluţia amoniacală la 60°C, nu are loc formarea unei oglinzi de argint (spre diferenţă de acidul tartric); încălzind însă soluţia la fierbere, are loc o precipitare de argint metalic.

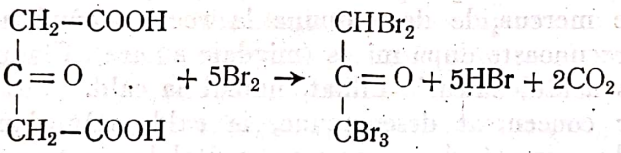
3) Clorura de bariu — $BaCl_2$ — adăugată la soluţia unui citrat neutru, nu precipită (spre deosebire de acidul tartric). Dacă se adaugă însă clorură de bariu în exces, şi hidroxid alcalin, are loc, imediat, formarea unui precipitat floconos de citrat de bariu terţiar, $Ba_3(C_6O_7H_5)_2$, insolubil în citrat alcalin, solubil în clorură de amoniu. Prin fierberea soluţiei cu clorură de amoniu, se se-

pară citrat de bariu cristalin, care nu se mai disolvă în clorură de amoniu. Clorura de calciu se comportă la fel.

4) Bromul — Br_2 — din apa de brom oxidează acidul citric. Reacţia se conduce astfel: se adaugă la o soluţie apoasă de acid citric, sau la soluţia unui citrat, în care se află puţin acid sulfuric sau azotic, 2—5 picături de permanganat de potasiu n/10; se încălzeşte puţin timp, la 30...40°C. Dacă din soluţie se separă un precipitat brun, se adaugă o picătură două de oxalat de amoniu, apoi 1 ml acid sulfuric 10%, pentru ca soluţia să se clarifice din nou. Se tratează această soluţie cu câteva picături de apă de brom, când apare un precipitat alb, frumos, cristalin, de pentabromacetonă. Reacţia se bazează pe oxidarea acidului citric la acidul acetondicarbonic, care se descompune mai departe la acetonă. Acetona, în prezenţa apei de brom saturată, se bromurează atunci când temperatura nu trece de 30...40°C. In aceste condiţii rezultatul bromurării este pentabromacetona, o combinaţie albă-gălbuie, cristalină, insolubilă, care se separă:

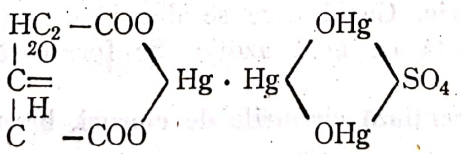


acid citric — acid acetondicarbonic



pentabromacetonă

5) Sulfatul mercuric — $HgSO_4$ — formează un precipitat complex. Reacţia se conduce astfel: la soluţia unui citrat se adaugă a 20-a parte din volumul reactivului de mai jos. Se încălzeşte la fierbere şi se picură 2—5 picături, dintr'o soluţie *n*/10 de permanganat. Se formează imediat un precipitat cristalin, între acidul acetondicarbonic şi sulfatul bazic de mercur.



Precipitatul se filtrează, se disolvă într'o soluţie de clorură de sodiu, i se adaugă câteva picături de clorură ferică, apoi apare o culoare roşie. Reacţia este foarte sensibilă, fără a fi specifică, deoarece o dau toate combinaţiile cu structură cetonică.

Reactivul acesta propus de Denigès se prepară astfel: se disolvă 5 g oxid de mercur, într'un amestec de 100 ml apă şi 20 ml acid sulfuric concentrat.

g) Acidul cianhidric HCN

Acidul cianhidric este un acid foarte slab, constanta lui de disociere fiind $K = 7{,}2\ 10^{-10}$. El este extrem de toxic şi uşor volatil; fierbe la +26,5°C.

Datorită disociaţiei excesiv de mici a acidului cianhidric, sărurile simple

solubile, au în urma hidrolizei, în soluţie apoasă, o puternică reacţie alcalină; soluţia miroase puternic a acid cianhidric.

$$(K^+ + CN^-) + H_2O \rightarrow HCN + (K^+ + OH^-)$$

Sărurile numite cianuri, sunt parţial solubile în apă; sunt ionizate numai cele ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase. Cianura de mercur, este deasemenea solubilă, însă nu este ionizată. Restul cianurilor metalelor grele, sunt combinaţii greu solubile; ele se disolvă în acizi sau în exces de cianură de potasiu, formând combinaţii complexe, care au în moleculă un anion complex.

Reacţii pe cale uscată. Cianurile alcaline, încălzite în absenţa aerului, se topesc fără descompunere, pe când dacă sunt încălzite în aer se transformă în cianat.

$$2KCN + O_2 = 2KCNO$$

In această reacţie, cianurile sunt reducători. Astfel, dacă se topeşte, într'un creuzet de porţelan, cianură de potasiu cu bioxid de staniu, acesta se reduce la staniu metalic.

$$SnO_2 + 2KCN = Sn + 2KCNO$$

Celelalte cianuri se descompun lăsând ca rezidiu: cărbune, carburi şi metale; iar ca produşi volatili, din descompunerea acestor cianuri rezultă azot, dician, etc.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat, adăugat la cianuri solubile, cu excepţia cianurii de mercur, le descompune la rece, punând acid cianhidric în libertate; acesta se recunoaşte după miros (migdale amare). Cianurile greu solubile sunt descompuse de acidul sulfuric diluat, numai la cald.

Acidul sulfuric concentrat descompune, la cald, atât cianurile simple, cât şi cele complexe. In această descompunere, metalele se transformă în sulfaţi, carbonul cianului în oxid de carbon, iar azotul cianului în amoniac, respectiv în sulfat de amoniu:

$$Ni(CN)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO$$

2) Bioxidul de carbon — CO_2 — trecut prin soluţia unei cianuri în care se află puţin bicarbonat de sodiu, descompune cianurile chiar la rece punând în libertate acid cianhidric. Gazul care se degajă este condus într'o soluţie de azotat de argint, acidulată cu acid azotic. Se formează un precipitat alb de cianură de argint.

Această reacţie diferenţiază cianurile de cloruri, bromuri, ioduri, fero-, feri- şi sulfocianuri.

3) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat picătură cu picătură la soluţia unei cianuri, formează la început un precipitat; la agitare acesta se disolvă din cauza excesului de cianură. In prezenţa unui exces de azotat de argint, precipitatul de cianură de argint rămâne insolubil.

$$\underline{K^+ + [Ag(CN)_2]^-} + (Ag^+ + NO_3^-) = Ag[Ag(CN)_2] + (K^+ + NO_3^-) \text{ (precipitare)}$$

$$AgCN + (K^+ + CN^-) = \underline{K^+ + [Ag(CN)_2]^-} \text{ (disolvare)}$$

$$\underline{K^+ + [Ag(CN)_2]^-} + (Ag^+ + NO_3^-) = Ag[Ag(CN)_2] + (K^+ + NO_3^-) \text{ (reprecitare)}$$

Cianura de argint nu se disolvă în apă şi în acid azotic diluat, dar se disolvă în acid azotic concentrat, foarte uşor în amoniac, în tiosulfat de sodiu şi, cum s'a arătat, în exces de cianură.

4) Transformarea în tiocianat (sulfocianură). O picătură dintr'o soluţie concentrată care conţine cianură, se pune pe un capac de creuzet şi se adaugă câteva picături de sulfură de amoniu, galbenă. Se evaporă, cu multă grijă, la uscare, la temperatură joasă; se acidulează cu puţin acid clorhidric pentru a se elimina excesul de sulfură alcalină neutilizat, apoi se adaugă o picătură de clorură ferică. Se obţine coloraţia roşie a tiocianatului feric solubil, ceeace indică transformarea ionului cian, în ion tiocian:

$$(K^+ + CN^-) + (NH_4^+ + HS_2^-) = (K^+ + SCN^-) + (NH_4^+ + HS^-)$$

5) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — adăugat la soluţia unei cianuri formează un precipitat cenuşiu de mercur metalic (reacţie de dismutaţie):

$$2(K^+ + CN^-) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg + Hg(CN)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

h) Acidul tiocianic HSCN

Acidul tiocianic (sulfocianhidric sau rodanic) este o combinaţie chimică nestabilă, căci se descompune uşor. Sărurile se numesc tiocianaţi (sulfocianuri sau rodanuri); ele sunt stabile în apă; soluţiile corespund sărurilor unui acid tare.

Cei mai mulţi tiocianaţi sunt solubili în apă.

Reacţii pe cale uscată. Tiocianaţii alcalini, încălziţi, se topesc trecând prin diferite culori: galben, brun, verde, albastru, pentru ca, prin răcire, să redevie albi. Cei ai metalelor grele, încălziţi, se descompun, cu formare de sulfură metalică. Tiocianatul mercuric se umflă puternic prin încălzire (şerpii lui faraon).

Reacţiile ionului. 1) Acidul sulfuric — H_2SO_4-2n, nu reacţionează cu tiocianaţii. Acidul sulfuric de concentraţie mijlocie ($5H_2SO_4 : 4H_2O$) descompune tiocianaţii cu degajare de oxisulfură de carbon, care arde cu o flacără albastră. Acidul sulfuric concentrat descompune violent tiocianaţii alcalini. Se degajă un amestec de gaze puternic mirositoare, cu separare de sulf. Gazele care se degajă sunt: oxisulfura de carbon, sulfura de carbon, acidul formic, bioxidul de carbon şi bioxidul de sulf.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unui tiocianat formează un precipitat alb de tiocianat de argint, care nu se disolvă în acid azotic diluat, dar se disolvă în amoniac.

$$(K^+ + SCN^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgSCN + (K^+ + NO_3^-)$$

3) Clorura ferică — $FeCl_3$ — adăugată la soluţia unei sulfocianuri solubile, formează o coloraţie foarte intensă roşie-sânge.

$$(3K^+ + SCN^-) + (Fe^{3+} + 3Cl^-) + Fe(SCN)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

Combinaţia este solubilă în eter şi are o mare putere de colorare, fapt pentru care reacţia este foarte sensibilă.

4) Azotatul mercuric — $Hg(NO_3)_2$ — La soluţia de azotat mercuric se adaugă porţiuni mici dintr'o soluţie de sulfocianură alcalină. La primele porţiuni adăugate, se formează un precipitat alb de sulfocianură mercurică; ea se disolvă, la adăugarea de un exces de sulfocianură alcalină.

$$2(K^+ + SCN^-) + (Hg^{2+} + 2NO_3^-) = Hg(SCN)_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$Hg(SCN)_2 + 2(K^+ + SCN^-) = \underbrace{2K^+ + [Hg(SCN)_4]^{2-}}$$

Clorura mercurică, nu precipită cu KSCN decât după un timp, deoarece este puţin disociată.

Scanned with OKEN Scanner

5) Azotatul mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — Dacă se adaugă, la soluţia foarte diluată de azotat mercuros, o soluţie deasemenea diluată de tiocianat se obţine direct un precipitat alb, de tiocianat mercuros.

Dacă unei soluţii de tiocianat, de concentraţie mijlocie i se adaugă azotat mercuros în picături se obţine un precipitat cenuşiu de mercur metalic, iar în soluţie se găseşte mercuritiocianatul de potasiu, numit mai exact tetracianomercuriatul de potasiu:

$$4(K^+ + SCN^-) + (Hg_2^{2+} + 2NO_3^-) = Hg + \underbrace{2K^+ + [Hg(SCN)_4]^{2-}} + 2(K^+ + NO_3^-)$$

6) Sulfatul de cupru — $CuSO_4$ — Soluţiei de sulfat de cupru i se adaugă în picături soluţie de tiocianat alcalin. La început, soluţia se colorează în verde şi, la o nouă adăugare, se colorează în negru. Dacă acestei soluţii i se adaugă, acid sulfuros, sau un alt reducător, se precipită tiocianatul cupros alb, care este greu solubil în apă, în acid clorhidric sau sulfuric diluat:

$$2(K^+ + SCN^-) + 2(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + SO_2 + 2H_2O = 2CuSCN + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 2(2H^+ + SO_4^{2-})$$

7) Azotatul de cobalt — $Co(NO_3)_2$ — Adăugând la soluţia unui tiocianat alcalin, câteva picături de azotat de cobalt şi un volum egal de acetonă, se obţine o coloraţie albastră, datorită prezenţei anionului complex tetratiocianocobaltos: $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

i) Acidul cianic HNCO

Acidul cianic este un acid extrem de nestabil, în soluţie apoasă el se descompune, cu degajare de amoniac şi bioxid de carbon:

$$HNCO + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$$

Sărurile lui se numesc cianaţi; cianaţii sunt combinaţii mult mai stabile decât acidul, în special în absenţa apei. Cianaţii alcalini se descompun în aer, prin intermediul apei.

$$KNCO + 2H_2O \rightarrow KHCO_3 + NH_3$$

Cianaţii alcalini şi alcalino-pământoşi sunt solubili; mai insolubili sunt acei de argint, plumb, mercur, etc.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — adăugat la soluţia unui cianat, formează acid cianic care se descompune la punerea în libertate, obţinându-se bioxid de carbon. In soluţie, amoniacul rezultat formează sulfat de amoniu, care se pune uşor în evidenţă, prin încălzirea cu hidroxid alcalin:

$$2(K^+ + NCO^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = 2HNCO + (2K^+ + SO_4^{2-})$$

$$HNCO + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$$

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat soluţiei unui cianat, formează un precipitat alb de cianat de argint, care se disolvă în amoniac şi în acid azotic.

$$(K^+ + NCO^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgNCO + (K^+ + NO_3^-)$$

3) Acetatul de cobalt — $(CH_3COO)_2Co$ — Prin adăugarea unei soluţii de cianat de potasiu, unei soluţii de acetat de cobalt, aceasta se colorează în albastru, datorită combinaţiei complexe: $K_2[Co(NCO)_4]$, uşor solubilă în apă,

cu o coloraţie albastră. Dacă se adaugă un exces de apă, culoarea albastră dispare, deoarece combinaţia complexă se descompune în componenţii săi:

$$2K^+ + [Co(NCO)_4]^{2-} \rightleftarrows (Co^{2+} + 2NCO^-) + (K^+ + NCO^-)$$

Culoarea reapare, la adăugarea unui exces de cianat, sau prin adăugarea de alcool sau acetonă (care prin constanta lor dielectrică mică regresează disociaţia sărurilor în apă).

j) Acidul hexacianoferos sau ferocianhidric $H_4[Fe(CN)_6]$

Acidul hexacianoferos este o substanţă albă, solubilă în apă, cu o tendinţă de oxidare, urmată de apariţia culorii albastre, datorită formării ferocianurii ferice; el este un acid tare. Ferocianurile alcaline sunt solubile; celelalte sunt combinaţii greu solubile, colorate diferit. O proprietate a ferocianurilor metalelor grele este uşoara înlocuire parţială a metalului greu, prin metale alcaline, când creşte solubilitatea combinaţiei.

Reacţii pe cale uscată. Incălzind ferocianurile, ele se descompun în carbură de fier, cianura metalică respectivă şi azot.

$$Ag_4[Fe(CN)_6] \rightarrow FeC_2 + 4AgCN + N_2$$

$$2AgCN \rightarrow 2Ag + (CN)_2$$

Cum se constată din reacţia de mai sus, sarea de argint se descompune în argint metalic şi dician.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — diluat, adăugat peste ferocianuri alcaline, le descompune, încet la rece, violent la cald, degajând acid cianhidric.

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3(2H^+ + SO_4^{2-}) = FeK_2[Fe(CN)_6] + 6HCN + 3K_2SO_4$$

Ferocianurile alcaline sunt descompuse de acidul acetic, şi chiar de un curent puternic de bioxid de carbon şi atunci pun în libertate acidul cianhidric. Dacă, însă se trece un curent de bioxid de carbon în prezenţă de bicarbonat de sodiu, nu rezultă acid cianhidric nici la cald (spre deosebire de cianuri).

Acidul sulfuric concentrat descompune deasemenea ferocianurile, punând în libertate acid cianhidric; reacţia de descompunere este o reacţie reversibilă:

$$4H^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} + (2H^+ + SO_4^{2-}) \rightleftarrows 6HCN + (Fe^{2+} + SO_4^{2-})$$

Acidul cianhidric rezultat din reacţie suferă o hidroliză descopunându-se la cald astfel:

$$HCN + H_2O \rightarrow CO + NH_3$$

Oxidul de carbon şi amoniacul fiind eliminat din soluţie, reacţia decurge mai departe dela stânga la dreapta trecând într'o reacţie totală. Oxidul de carbon care rezultă, aprins, arde cu o flacără albastră.

2. *Azotatul de argint* — $AgNO_3$ — adăugat soluţiei unei ferocianuri, produce un precipitat alb de ferocianură de argint.

$$4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} + 4(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_4[Fe(CN)_6] + 4(K^+ + NO_3^-)$$

Combinaţia este insolubilă în acid azotic diluat şi amoniac; se disolvă în cianură de potasiu. Dacă se adaugă acid azotic concentrat, ea se colorează în portocaliu, în urma oxidării şi transformării în fericianură de argint care, de data aceasta, se disolvă în amoniac.

Scanned with OKEN Scanner

Ferocianuri greu solubile. Pentru a pune în evidenţă ferocianul, în ferocianurile greu solubile, se fierbe combinaţia cu alcalii concentrate; în acest caz, rezultă anionul ferocian, iar metalul greu precipită cu hidroxid.

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12(Na^+ + OH^-) = 3\ \underbrace{4Na^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}} + 4Fe(OH)_3$$

Hidroxidul feric se filtrează, soluţia se acidulează cu acid clorhidric şi se adaugă o picătură de clorură ferică. Formarea coloraţiei albastre indică prezenţa anionului hexacianoferos în soluţie. Există şi ferocianuri greu solubile, care se comportă diferit, de exemplu ferocianura de uran, de molibden, etc.

Formarea ferocianurilor colorate, care constituie reacţii pentru anionul ferocianic, a fost descrisă la metalele respective (Cu, Co, etc.).

3) Clorura ferică — $FeCl_3$ — precipită cu ferocianurile, ferocianura ferică, albastră, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Reacţia este descrisă la sărurile ferice. Lim rec. = 1,3 γ ferocianură; lim. dil. = $1:4.10^5$.

k) Acidul hexacianoferic sau fericianhidric $H_3[Fe(CN)_6]$

Acidul hexacianoferic este o substanţă solidă, care se disolvă în apă, cu o reacţie puternică acidă. El este nestabil, căci se descompune uşor, cu degajare de acid cianhidric. Sărurile se numesc fericianuri şi sunt substanţe frumos colorate. Sărurile metalelor alcaline ca şi cele ale metalelor alcalino-pământoase sunt solubile în apă; toate celelalte sunt combinaţii greu solubile, colorate caracteristic; ele sunt insolubile chiar în acid azotic diluat.

Reacţii pe cale uscată. Fericianurile se descompun, prin încălzire, formând carbură de fier, cianură de potasiu, azot şi dician.

$$2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 2FeC_2 + 6KCN + 2N_2 + (CN)_2$$

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — Fericianurile se descompun mai încet cu acid sulfuric diluat, degajând acid cianhidric. Descompunerea are loc mai repede, prin încălzire.

Acidul sulfuric concentrat descompune fericianurile, în mod analog cu ferocianurile, cu deosebire că se formează sulfatul feric, în locul sulfatului feros, degajându-se, deasemenea oxid de carbon.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia unei fericianuri, formează un precipitat galben-portocaliu de fericianură de argint, solubilă în amoniac, insolubilă în acid azotic diluat.

$$\underbrace{3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}} + 3(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_3[Fe(CN)_6] + 3(K^+ + NO_3^-)$$

3) Azotatul de toriu — $Th(NO_3)_4$ — Soluţiile de fericianuri nu formează cu azotatul de thoriu niciun precipitat (spre diferenţă de anionul ferocian, în mediu acid).

4) Iodura de potasiu — KJ. — In mediu slab acid (HCl) fericianurile eliberează iod din iodurile solubile:

$$2\ \underbrace{3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}} + 2(K^+ + J^-) = 2\ \underbrace{4K^+ + [Fe(CN)_5]^{4-}} + J_2$$

5) Sulfatul feros — $FeSO_4$ — Reacţia este descrisă la ionul feros.

Restul reacţiilor anionului ferician, care utilizează formarea de combinaţii colorate sau greu solubile cu metalele grele, au fost menţionate la cationii respectivi (Fe, Co, Cu, etc.).

Scanned with OKEN Scanner

l) Acidul cobalticianhidric $H_3[Co(CN)_6]$

Acidul hexacianocobaltic este o substanţă cristalizată, foarte higroscopică, însă stabilă; se descompune numai la evaporare cu acid sulfuric, în care caz degajă oxid şi bioxid de carbon, cu formare de sulfat de cobalt. Cele mai multe săruri sunt solubile în apă. Solubilitatea redusă este mai accentuată la cobalticianurile elementelor bivalente.

Reacţii pe cale uscată. Prin calcinare, sărurile acidului cobalticianhidric se descompun, cu formare de cianură metalică şi carbură de cobalt. In cazul metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, se obţine o perlă de borax albastră.

1) Acidul sulfuric — H_2SO_4 — concentrat, adăugat peste cobalticianuri, le descompune, cu degajare de oxid şi bioxid de carbon şi formare de sulfat de cobalt anhidru, albastru şi sulfat de amoniu.

2) Azotatul de argint — $AgNO_3$ — adăugat la soluţia acidului cobalticianhidric formează un precipitat alb, de cobalticianură de argint, care este insolubil în acid azotic, însă este solubil în amoniac.

$$\underbrace{3H^+ + [Co(CN)_6]^{3-}} + 3(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_3[Co(CN)_6] + 3(H^+ + NO_3^-)$$

3) Azotatul de cobalt — $Co(NO_3)_2$ — adăugat la soluţia acidului colbaticianhidric formează un precipitat roz-roşu, insolubil în acid azotic, dar solubil în amoniac.

$$2\ \underbrace{3H^+ + [Co(CN)_6]^{3-}} + 3(Co^{2+} + 2NO_3^-) = Co_3[Co(CN)_6]_2 + 6(H^+ + NO_3^-)$$

Sărurile de nichel, de cupru, de cadmiu, de zinc şi de fier bivalent, formează deasemenea cobalticianuri, care sunt precipitate greu solubile în apă şi în acid azotic, dar solubile în amoniac.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA A PATRA

SISTEMATICA ANALIZEI

CAPITOLUL XX

ANALIZA PRELIMINARĂ

A. GENERALITĂŢI

In executarea unei analize chimice calitative, se urmăreşte identificarea elementelor şi grupărilor de elemente, care se găsesc într'o substanţă necunoscută.

Analiza calitativă poate face şi o apreciere cantitativă, căci după cantitatea de precipitate obţinute, raportată aproximativ la acelaşi volum de soluţie sau de substanţă solidă, se poate trage o concluzie asupra proporţiei în care se află elementele prezente.

Analiza calitativă utilizează cunoaşterea proprietăţilor chimice ale elementelor, descrise în partea a II-a şi a III-a a manualului. Aceste proprietăţi servesc la separarea, sau la identificarea elementelor. Ar fi bine, ca în orice amestec s'ar găsi un element, el să aibă un reactiv specific, prin care să i se poată cunoaşte prezenţa, fără separare de celelalte elemente. In realitate, din cauza asemănării proprietăţilor chimice ale elementelor, care uneori sunt aproape identice, astfel de reactivi strict specifici sunt extrem de rari. Substanţele chimice întrebuinţate ca reactivi sunt, în general, comune mai multor elemente. Din această cauză, în locul unei singure reacţii specifice, imposibilă de realizat totdeauna în amestecuri, analiza calitativă dă metode indicând reactivi, pentru a se separa grupe formate din elemente din ce în ce mai puţin numeroase, până se ajunge la izolarea fiecărui element sau radical din amestec.

In sistematica analizei s'a urmărit întrebuinţarea unui reactiv la un număr de elemente cât mai restrâns, alcătuindu-se, astfel, grupe de elemente, cu un reactiv special, numit reactiv de grupă. Cu ajutorul acestor reactivi de grupă, se izolează din soluţie pe rând, elemente cu proprietăţi anumite, asemănătoare. Se realizează astfel, o primă separare din amestec, izolându-se grupe de elemente. Această separare se continuă apoi, în fiecare grupă de elemente, restrângându-se în grupe din ce în ce mai mici, până se ajunge la separarea elementelor individuale.

In cazul când ultimele elemente din grupele mai restrânse posedă reactivi specifici, se poate indica prezenţa lor, fără a-i mai separa (identificare în prezenţă). In caz când nu există astfel de reactivi, se urmează cu separarea până se izolează fiecare element sub forma unei anumite combinaţii specifice.

Cu elementul sau gruparea odată separate din amestec sub forma unei combinaţii chimice oarecare, pentru confirmarea existenţei lor în amestec, urmează să se mai execute câteva dintre reacţiile lor caracteristice. Reacţiile alese pentru identificare nu sunt totdeauna cele mai sensibile: alegerea lor în privinţa sensibilităţii, este în funcţie de concentraţie.

Conducerea analizei. Analiza calitativă începe cu o serie de probe preliminare, pentru a se aduna indicaţiile necesare asupra substanţei de analizat.

După ce se efectuează aceste probe, prin disolvare se ajunge la un amestec de cationi şi anioni, apoi urmează, după o analiză sistematică, separarea şi identificarea cationilor şi anionilor, iar la urmă se coordonează şi se expun rezultatele.

Astfel, o analiză calitativă completă cuprinde următoarele faze:

1) analiza preliminară;
2) aducerea substanţei în soluţie;
3) separarea şi identificarea cationilor;
4) separarea şi identificarea anionilor;
5) coordonarea observaţiilor şi exprimarea rezultatului analizei.

1. METODELE ANALIZEI PRELIMINARE

Această primă analiză se efectuează cu substanţa în stare solidă. Dacă substanţa de analizat este o soluţie, aceasta se concentrează pe baie până la uscare şi cu rezidiul obţinut se efectuează probele preliminare. Prin operaţia de uscare a soluţiei de analizat se poate presupune că s'a pierdut o parte din substanţele volatile prezente iniţial sau formate prin încălzire. Totuşi, probele se execută numai cu rezidiul rămas după evaporare.

Dintre probele preliminare care se execută curent fac parte:

1) încălzirea în tub închis;
2) încălzirea pe cărbune;
3) formarea perlelor;
4) coloraţia flacării;
5) comportarea faţă de acid sulfuric diluat, apoi concentrat cu şi fără alcool, la cald şi la rece;
6) încercarea solubilităţii.

Aceste încercări au scopul de a procura câteva indicaţii asupra elementelor prezente, în substanţa de analizat. Deasemenea, indicaţiile căpătate servesc la alegerea metodei de analiză, care va trebui urmată. Prin încercările preliminare, se poate constata cu multă precizie absenţa unuia sau a mai multor componenţi. Aşa, de exemplu, dacă cu acidul sulfuric concentrat nu se obţin vapori bruni, se ştie că nu sunt prezenţi nici azotaţi, nici bromuri. Nu totdeauna însă, indicaţiile obţinute sunt concludente pentru un element, mai ales când se analizează amestecuri. Astfel, în cazul de mai sus, o degajare de vapori bruni, când substanţa se tratează cu acid sulfuric concentrat, dovedeşte prezenţa azotaţilor şi bromurilor. Deşi indicaţia nu este specifică unui singur element, totuşi alături de alte indicaţii, obţinute în alte probe preliminare, ea contribue la identificarea elementelor. In multe cazuri, însă, indicaţiile obţinute în probele preliminare sunt sigure şi foarte precise. Astfel prezenţa boraţilor, clorurilor şi carbonaţilor este uşor indicată cu probele preliminare, chiar în orice amestec s'ar găsi. Dată fiind valoarea ei, analiza preliminară trebue executată cu stricteţă şi, totdeauna, în ordinea indicată mai sus.

a) Pulverizarea substanţei

Inainte de a se începe o analiză, substanţa solidă trebue să fie foarte fin pulverizată. Această operaţie este necesară, pentru a se uşura procesul de disolvare. Pulverizarea se face în mojare de oţel, porţelan, sau agat. In cazul

special minereurilor, ele se sfărâmă într'o moară specială (concasor cu fălci mobile) şi în urmă se pulverizează fin în mojare de agat, la care, uneori, pistilul este acţionat cu un mic motor electric. Substanţa pulverizată trebue să ajungă la o anumită fineţă, care se obţine prin cernere prin site cu ochiuri de diferite mărimi. Fineţa unei site se consideră, raportându-se numărul de ochiuri la cm^2. Prin cernere, se obţine o pulbere foarte fină, uşor atacată de agenţii chimici.

b) Incălzirea în tub închis

Prin această operaţie se urmăreşte stabilitatea, volatilitatea şi rezidiul obţinut, încălzindu-se progresiv substanţele de analizat, într'un tub închis la un capăt, deci în prezenţa unei cantităţi foarte mici de aer. In acest scop, se ia un tub de sticlă, lung de circa 4 cm, cu un diametru de circa 3 mm şi se introduce un capăt al tubului în flacăra oxidantă. Se roteşte până ce se închide, apoi, aşa cald, se suflă în el, rotindu-l pentru a face la capătul închis un mic balonaş. După ce tubul s'a răcit, se introduce puţină substanţă, luând-o direct din mojar, cu ajutorul tubului de sticlă; se coboară substanţele în balonaş, prin scuturare şi ţinere în poziţie verticală.

Balonaşul tubului de sticlă se introduce în flacără, treptat, pentru a se evita spargerea (dealtfel, aşa cum se introduce orice eprubetă, încet şi prin rotire), ţinându-l aproape orizontal. Incălzirea se face până ce nu mai are loc nicio degajare de gaz sau până ce descompunerea s'a terminat. In cazul special, în care rezidiul este negru, se introduce un cristal de azotat de potasiu şi se reîncălzeşte. Dacă depozitul negru arde, înseamnă că a fost format din cărbune, şi că substanţa de analizat conţine şi o substanţă organică. Dacă rezidiul negru rămâne mai departe, fără să se fi observat o ardere, înseamnă că rezidiul este format numai din oxizi metalici şi se va disolva în acizi.

La încălzirea în tub închis se pot observa următoarele fenomene:

1) aparaţia picăturilor de apă; 2) formarea unui sublimat; 3) schimbarea culorii şi 4) apariţia produşilor de descompunere volatili.

1) Apariţia picăturilor de apă arată existenţa apei de cristalizare în substanţă. Pierderea apei este întovărăşită, în multe cazuri, de schimbarea culorii substanţei iniţiale. Temperatura la care apar picăturile de apă variază dela temperaturi joase, până la temperaturi ridicate. Incălzirea trebue făcută deci, foarte încet la început, apoi temperatura trebue ridicată treptat.

2) Formarea unui sublimat. Unele substanţe încălzite se descompun, iar pe pereţii superiori, reci, ai tubului se formează un sublimat, care poate fi alb, sau colorat diferit. După culoarea sublimatului, se poate deduce prezenţa anumitor elemente.

Sublimat alb indică prezenţa sărurilor de amoniu, a clorurii şi bromurii mercurice, clorurii şi bromurii mercuroase; trioxidului de arsen şi trioxidului de stibiu. In cazul sărurilor de amoniu, formarea sublimatului este întovărăşită de un miros puternic de amoniac.

Pentru a se constata dacă formarea sublimatului alb este datorită prezenţei sărurilor de mercur, se ia o parte din substanţa iniţială, se amestecă cu puţin carbonat de sodiu, se introduce într'un alt tub închis şi se încălzeşte slab. Obţinerea unei coloraţii roşii, datorite oxidului de mercur format, care prin încălzire se descompune, ca şi apariţia picăturilor de mercur, pe pereţii reci ai tubului, indică prezenţa sărurilor de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

Sublimatul cenuşiu indică prezenţa mercurului.

Sublimatul galben indică prezenţa sulfurii de arsen, a iodurii mercurice.

Sublimatul negru indică prezenţa sulfurii mercurice, a arsenului şi iodului.

3) Schimbarea culorii. In unele cazuri, prin încălzire, are loc o schimbare a culorii substanţei, obţinându-se un reziduu brun-negru. Această transformare indică formarea oxizilor sau descompunerea substanţelor organice. Pentru a se preciza natura reziduului brun negru, se execută următoarele încercări:

In tubul închis, se introduce, peste substanţă, un grăunte mic de azotat de potasiu şi se continuă încălzirea. Dacă are loc o ardere vie, înseamnă că depozitul negru a fost cărbune, deci substanţa de analizat a conţinut şi substanţă organică. In cazul când rezidiul este format numai din cărbune, după răcire se constată dispariţia culorii negre. Lipsa unei arderii vii, în încercarea de mai sus, sau persistenţa culorii negre, după încălzirea cu azotat de potasiu, arată că rezidiul este format şi din oxizi metalici. In acest caz, se introduce în tub o picătură, două, de acid azotic şi se încălzeşte cu atenţie. Rezidiul se poate disolva, ceeace arată că a fost format din oxizi ai metalelor grele.

4) Apariţia produşilor de descompunere volatili. Unele combinaţii, încălzite în tub închis, se descompun, degajând produşi volatili, caracteristici; aceştia dau în unele cazuri indicaţii preţioase pentru executarea unei analize. In tabela 21 se arată criteriile datorită cărora se pot identifica anumite combinaţii chimice, după produşii volatili obţinuţi.

Tabela 21

Produşii de descompunere volatili

Natura produsului volatil	Caracteristice	Produsul volatil	Substanţele prezente
Apa	Apar picături de apă	Vapori de apă	Combinaţii hidratate
	a) Gazul întreţine arderea	Oxigen	Substanţe oxidante
	b) Arde cu flacără albastră	Oxid de carbon	Acid oxalic
Gaz incolor	c) Miros înţepător	Acid clorhidric Amoniac Bioxid de sulf	Cloruri Săruri de amoniu Sulfuri, sulfiţi Tiosulfaţi
	d) Miros de migdale	Acid cianhidric	Cianuri
	e) Produce tulbureală cu hidroxidul de bariu	Bioxid de carbon	Carbonaţi şi oxalaţi
	f) Miros empireumatic	Produşi volatili organici	Substanţe organice
Gaz verde	Miros sufocant	Clor	Cloruri în prezenţă de oxidanţi
Gaz brun	a) Sufocant, lacrimogen	Brom	Bromuri în prezenţă de oxidanţi
Gaz violet	b) Sufocant Penetrant	Bioxid de azot Iod	Azotaţi şi azotiţi Ioduri în prezenţă de oxidanţi

c) Incălzirea pe cărbune

Această operaţie se execută în modul următor: pe o bucată de cărbune obişnuit (mangal) se face cu ajutorul unei freze (cuţit) o scobitură cu un diametru de circa 0,5 cm şi o adâncime de câţiva milimetri. Aici se introduce substanţa

care, în prealabil a fost fin măcinată, singură sau amestecată cu carbonat de sodiu (amestecul cu carbonat se face separat într'un mojar, nu pe cărbune). Pentru ca, la începutul încălzirii, substanţa să nu se piardă, ea se umezeşte puţin înainte de a fi introdusă în scobitură. Se aduce flacăra, pe substanţă cu ajutorul suflătorului de gură, înclinând doar puţin cărbunele. In acest mod, se poate aduce cu uşurinţă, fie partea oxidantă a flacării, fie cea reducătoare, având grijă ca la începutul experienţei flacăra, să fie adusă încet, căci altfel se împrăştie substanţa. Dacă experienţa se face cu azotat de cobalt, după calcinare, masa se va umezi cu o picătură, două, dintr'o soluţie foarte diluată de azotat de cobalt. Altfel, ar predomina oxidul de cobalt negru, care ar masca formarea celorlalte culori caracteristice (Al şi Zn).

După comportarea substanţei sau a amestecului în timpul încălzirii şi după rezidiul obţinut se poate deduce prezenţa unor anumite elemente.

Se pot ivi următoarele cazuri:

1) Pe cărbune se obţine un rest metalic fără aureolă. In cazul când pe cărbune se obţine un grăunte metalic, acesta este pus într'un mojar şi se observă comportarea lui la presare, adică se constată dacă este ductil, sau sfărâmicios.

— Dacă restul metalic este ductil, este un indiciu că în substanţă se află aur sau argint.

— Dacă restul metalic se prezintă sub formă de fluturaşi, în substanţa de analizat poate fi: platină, fier, nichel, cobalt. Ultimele trei sunt atrase de magnet.

2) Pe cărbune se obţine un rest metalic şi aureolă. In acest caz, aureola poate fi albă sau galbenă.

— Aureola albă indică prezenţa stibiului şi a staniului.

Stibiul dă un grăunte argintiu, sfărâmicios;

Staniul dă un grăunte argintiu, ductil.

— Aureola galbenă indică prezenţa plumbului şi bismutului.

Plumbul dă un grăunte cenuşiu, ductil.

Bismutul dă un grăunte sfărâmicios.

3) Pe cărbune se obţine aureolă fără metal.

— Aureola albă indică prezenţa arsenului. Acesta are miros de usturoi.

— Aureola galbenă, la cald indică prezenţa zincului.

— Aurela galbenă brună indică prezenţa cadmiului.

La formarea aurolei este de observat că însuşi cărbunele care arde, produce o slabă aureolă albă, din cenuşa lui.

Pentru a se evita arderea cărbunelui, flacăra se îndreaptă, cu ajutorul suflătorului, numai pe substanţă.

4) Pe cărbune se obţine un rezidiu colorat.

— Masa verde, infuzibilă, indică prezenţa cromului.

5) Pe cărbune se obţine un rezidiu alb, infuzibil.

— Dacă rezidiul străluceşte puternic în flacără, fără să se topească, aceasta arată că în substanţă poate fi: magneziu, calciu, stronţiu, aluminiu şi pământuri rare.

— Dacă rezidiul este galben la cald şi alb la rece, aceasta este o indicaţie a prezenţei zincului.

In acest caz, se adaugă peste masa infuzibilă o picătură de azotat de cobalt şi se calcinează mai departe, obţinându-se culori caracteristice:

— Albastru: indică prezenţa aluminiului (Thénard).

— Roz: indică prezenţa magneziului.

— Verde: indică prezenţa zincului (Rinmann).

6) Pe cărbune se obţine un rezidiu incolor, fuzibil, cu aspectul sticlei:

Scanned with OKEN Scanner

aceasta este o indicație că în substanță se află silicați, fosfați, borați. Dacă peste rezidiu se adaugă o picătură de azotat de cobalt, se obține, în toate trei cazurile, o colorație albastră.

d) Formarea perlelor

Oxizii unor elemente au proprietatea ca, topiți cu borax, sau cu un fosfat, să dea sticle colorate. Acestea sunt indicații foarte prețioase despre prezența unor elemente, mai ales în analizele simple. In analiza amestecurilor, când se suprapun două sau trei reacții de acest fel, indicațiile nu mai sunt precise. La formarea perlelor, se întrebuințează boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), sau sarea de fosfor $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ (fosfat acid de sodiu și de amoniu). In cazul analizei silicei, se întrebuințează numai sarea de fosfor.

La executarea perlelor se disting trei cazuri:

1) în perlă se disolvă o cantitate mare de substanță și perla continuă să rămână limpede. In această clasă intră cele mai multe elemente;

2) se disolvă numai puțin din substanță;

3) nu se disolvă deloc în care caz, substanța plutește în perlă.

Perlele se formează astfel: pe un fir de platină sau pe o baghetă de oxid de magneziu, se ia puțin borax sau fosfat acid de sodiu și de amoniu, și se topește, până se formează o perlă perfect curată. Prin topire boraxul se umflă, pierzând apa de cristalizare. Ambele substanțe se descompun. Se petrec următoarele reacții:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \rightarrow 2NaBO_2 + B_2O_3 + 10H_2O$$

$$NaNH_4HPO_4 \rightarrow NaPO_3 + H_2O + NH_3$$

Perla se umezește puțin, se atinge de substanța de analizat și se încălzește din nou. Se formează combinații colorate și, după culoarea perlei, se pot trage concluzii asupra elementelor prezente. Culoarea obținută va fi diferită, după cum perla se face în flacăra oxidantă sau reducătoare a becului de gaz. Perla trebue să se examineze în amândouă cazurile. Coloratia perlei variază și cu temperatura și concentrația substanței în perlă, astfel încât observațiile trebue făcute la cald și la rece.

In flacăra oxidantă se produc în perlă următoarele reacții:

$$2NaBO_2 + MeO \rightarrow Me(BO_2)_2$$

$$B_2O_3 + MeO \rightarrow Me(BO_2)_2$$

$$NaPO_3 + MeO \rightarrow NaMePO_4$$

Culoarea perlei se datorește deci metaboratului, respectiv fosfatului terțiar de sodiu și metal.

In flacăra reducătoare au loc reacțiile:

$$Me(BO_2)_2 + C = B_2O_3 + CO + Me$$

$$NaMePO_4 + C = NaPO_3 + CO + Me$$

Me reprezintă un metal oarecare bivalent. Diferitele culori ale perlei în flacăra reducătoare se datoresc deci metalelor respective, fin dispersate în masa perlei.

Inainte de a se executa reacția perlei, se recomandă să se execute reacția pe cărbune, pentru a se recunoaște metalele grele care se reduc ușor (Sb, Bi, Pb, etc.), deoarece platina formează cu aceste metale aliaje sfărâmicioase, stricându-se astfel firul de platină.

Scanned with OKEN Scanner

Perlele de borax ale diferitelor elemente

În flacără oxidantă		Elementul	În flacără reducătore	
la cald	la rece		la cald	la rece
Culoarea perlei			*Culoarea perlei*	
incoloră	incoloră	SiO_2, Ti, Sn, Al, Hg, alcaline	incoloră	incoloră
„	alb email	Ca, Sr, Ba, Mg	incoloră	incoloră
„	incoloră	W	albastră	—
„	incoloră	Pb, Bi, Cd, Sb, Zn	incoloră	cenuşie
opal	netransparentă	Ag	—	cenuşie
albastră	albastră	Co	albastră	albastră
verde	albastră	Cu	roşie	roşie
„	verde	Cr	verde	verde
violetă	violetă	Mn	violetă	violetă
galbenă	galben-verde	Mo	brună-închisă	verde
„	verde	U		
„	galbenă	Ni	verde	verde
„	—	Ce	—	cenuşie
„	—	Ti	—	—
„	—	V	galbenă	roşie
roşie-brună	galbenă-deschisă	Fe	—	verde
brună-galben	galbenă-deschisă-incoloră	Bi	roşie	galbenă-verde
			incoloră	neagră-cenuşie
brună	—	Pt	—	—

In tabela 22 se indică, după culoare, perlele care se obţin în flacăra oxidantă şi reducătoare.

e) Coloraţia flacării

In această reacţie se observă culoarea pe care o imprimă unei flacări incolore de gaz, sărurile volatile, aduse la incandescenţă. O flacără de gaz se obţine, în general, prin arderea cu oxigenul din aer a unui amestec de gaze, dintre care cele mai multe trebue să fie combustibile. Arderea se efectuează într'un aparat special, numit bec de gaz Teclu sau Bunsen. Compoziţia acestui gaz variază după originea lui. Gazul de iluminat cel mai întrebuinţat, provenit din distilarea cărbunelui, are următoarea compoziţie:

CO_2	2,0%
C_nH_{2n}	4,4%
CO_2	4,0%
O_2	0,7%
CO	9,2%
CH_4	27,6%
H_2	49,8%
N_2	6,3%
	100,00%

Se vede că în compoziţia gazului de iluminat intră, afară de CO_2, O_2, CO, H_2 şi N_2 şi hidrocarburi. Acestea sunt substanţe care ard; ele sunt reducătoare, prin marea cantitate de carbon din moleculă şi dau, luminozitatea

flacării, datorită particulelor de cărbune aduse la incandescenţă; acest cărbune rezultă din descompunerea hidrocarburilor, aşa cum se descompune şi etena:

$$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$$

Dacă se lasă să treacă o cantitate de aer (oxigen) în bec, flacăra încetează de a mai fi luminoasă, deoarece se provoacă arderea cărbunelui incandescent.

La noi în ţară în multe oraşe este folosit gazul natural, care conţine 98—99,8% CH_4. După Bunsen, flacăra se poate împărţi în (fig. 33):

— Conul interior α , α cu temperatură coborîtă; din această cauză nu are loc nicio ardere.

— Manşonul flacării α - α b, α format din gaz care arde amestecat cu aer.

— Vârful luminos b, care se formează numai în cazul când nu trece un curent prea mare de aer în bec.

In aceste trei părţi principale ale flacării Bunsen, se disting şase spaţii de reacţie:

1) Baza flacării α' unde temperatura este joasă, flacăra fiind răcită atât de aerul rece, cât şi de marginea metalică a becului, care absoarbe o parte din căldură. In această regiune, se urmăreşte coloraţia flacării, deoarece temperatura nefiind prea ridicată, culoarea se poate observa treptat pe baza volatilităţii succesive a substanţelor.

2) Spaţiul de topire β, considerat puţin mai sus decât o treime din flacără, la mijlocul celor două margini ale manşonului. Temperatura în acest spaţiu este de maximum 1560° C. In această regiune se fac topirile.

3) Spaţiul de oxidare inferior γ, propriu pentru oxidarea oxizilor disolvaţi în perle.

4) Spaţiul de oxidare superior ε, format din vârful conului neluminos. Aici se fac toate oxidările care nu necesită o temperatură prea ridicată.

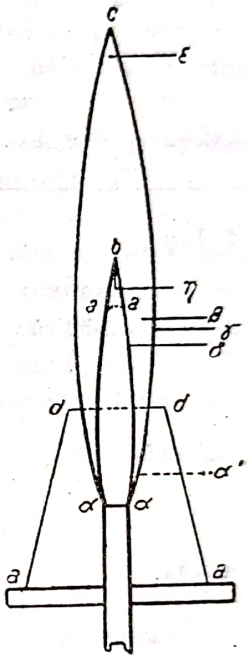


Fig. 33

5) Spaţiul de reducere inferior δ, în care — deoarece gazele reducătoare sunt încă amestecate cu aerul atmosferic, substanţele care s'ar reduce în flacăra superioară reducătoare, rămân aici neschimbate. Acest spaţiu este recomandabil pentru reducerile în perle, care nu se pot obţine cu suflătorul.

6) Spaţiul de reducere superior, format din conul luminos b, care nu conţine oxigen liber, dar este bogat în cărbune, posedând astfel proprietăţi reducătoare mai accentuate decât spaţiul de reducere inferior. Acest spaţiu se întrebuinţează în special pentru reducerea oxizilor metalici pe cărbune, când se urmăreşte obţinerea depozitelor metalice.

Coloraţia flacării se execută în modul următor:

Se pune puţină substanţă de analizat pe o sticlă de ceas. Se adaugă, pe marginea ei, o picătură de acid clorhidric şi se înclină astfel încât să se poată urmări contactul între acid clorhidric şi substanţă. Când substanţa de analizat conţine un carbonat, se observă o efervescenţă. Se amestecă, după aceea, cu un fir de platină sau cu o baghetă de oxid de magneziu şi, cu ajutorul unuia dintre acestea se introduce în flacăra incoloră a becului de gaz, substanţa de analizat; se observă culoarea caracteristică apărută; ea este un indiciu preţios în mersul analizei. Rolul acidului clorhidric este de a transforma sarea de analizat în cloruri, care sunt, în majoritatea cazurilor volatile. Pentru identificarea urmelor

de substanţă, se foloseşte un spectroscop, în care se observă liniile de emisiune, caracteristice elementului prezent.

Coloraţia flacării este foarte preţioasă mai ales în analiza substanţelor simple, căci în analize de amestecuri culorile suprapunându-se, pot fi mai greu observate cu ochiul liber. Totuşi, după o practică de laborator şi ţinându-se seama de volatilitatea diferită a combinaţiilor, se pot observa cu o oarecare aproximaţie diferitele culori. In aceste cazuri, este de preferat să se întrebuinţeze un spectroscop, cu ajutorul căruia, se poate observa cu mare precizie, prezenţa elementelor în amestec. In tabela 23 se dau indicaţii pentru identificarea elementelor prezente după culoarea flacării.

Tabela 23

Identificarea elementelor după coloraţia flacării

Culoarea flăcării	Elementul prezent	Observaţii
Galbenă	Na	Este absorbită de o sticlă de cobalt. Luminând un cristal de $K_2Cr_2O_7$, acesta apare galben.
Galbenă roşietică	Ca	In cazul când există un metal care colorează în roşu, în prezenţa sodiului, se poate face eroarea de a se crede că este calciu.
Galbenă	Ba	Dacă se găseşte sub formă de $BaSO_4$, se reduce o porţiune în flacăra reducătoare, apoi se umezeşte cu HCl (se degajă H_2S) şi se introduce în flacără.
Verde	Tl, B, Cu	In acest caz se fac următoarele probe: se face o probă pentru B umezind perla cu H_2SO_4; calcinând mai departe, se obţine culoarea verde a B.
Violetă	K, Rb, Cs	Pentru cantităţi mai mici, trebue privită flacăra galbenă a sodiului.
Albastră albicioasă	Pb, As, Sb	Trebue evitată întrebuinţarea firului de platină; printr'o sticlă de cobalt, care absoarbe culoarea; reacţia se execută cu o baghetă de MgO.
Albastră	In, Cu	Cupru, când se găseşte în clorură sau bromură.

f) Incălzirea cu amestec de carbonat şi azotat

Substanţa se amestecă cu Na_2CO_3 şi KNO_3, se topeşte pe un capac de creuzet şi se examinează topitura care poate fi:

— Topitură galbenă, parţial solubilă în apă. Se disolvă, se acidulează cu acid acetic şi se adaugă azotat de argint. Un precipitat roşu de Ag_2CrO_4 arată prezenţa cromului.

Soluţia se acidulează cu H_2SO_4 şi se adaugă câteva picături de alcool amilic şi eter, apoi se picură apa oxigenată. In prezenţa cromului, pătura de eter se colorează în albastru (acid percromic).

Scanned with OKEN Scanner

— Topitura verde, parţial solubilă în apă. Trecerea culorii în violet la acidulare cu acid acetic indică prezenţa manganului ($Na_2MnO_4 \rightarrow HMnO_4$).

g) Comportarea faţă de acidul sulfuric

Prin această probă se obţin multe indicaţii asupra anionilor. Proba se execută în trei faze succesive: 1) încercarea cu acid sulfuric diluat (*2n*); 2) încercarea cu acid sulfuric concentrat, şi 3) încercarea cu acid sulfuric şi alcool.

1) Incercarea cu acid sulfuric diluat. La 0,01—0,1 g substanţă solidă se adaugă acid sulfuric în porţiuni mici, până ce substanţa se umezeşte complect; se observă, încă la rece, fenomenele care întovărăşesc această reacţie şi apoi la cald. Deobicei se degajă produse gazoase incolore, sau colorate, care se pot identifica, uneori, prin mirosul lor caracteristic, alteori prin unele reacţii chimice (SO_2, CO_2, $NO + NO_2$, O_2, N_2, HCN, H_2S, $CH_3 . COOH$, etc.).

2) Incercarea cu acid sulfuric concentrat. Când prin încercarea anterioară nu s'a obţinut o indicaţie precisă, se ia o nouă probă de substanţă solidă în eprubetă (0,05—0,1 g) şi se adaugă 0,5—1 ml acid sulfuric concentrat. Dacă reacţia a avut loc şi cu acid sulfuric diluat, pentru a se evita violenţa reacţiei cu acid sulfuric concentrat, se lucrează cu multă precauţie, adăugându-se acidul sulfuric concentrat, în picături, iar încălzirea se face tot cu multă precauţie. Acidul sulfuric concentrat dă pe lângă reacţiile obţinute cu acid sulfuric diluat, alte noi. In tabelele 24, 25 şi 26 se dau indicaţii pentru recunoaşterea acizilor prezenţi, după culoare şi miros.

Tabela 24

Reacţia cu acid sulfuric diluat
Descompunere la rece

Caracteristica gazului	Gazul degajat	Substanţele prezente	Identificare
Miros de migdale amare	HCN	Cianuri	Precipită o soluţie de $AgNO_3 + HNO_3$
Miros de ouă vechi	H_2S	Sulfuri	Inegreşte hârtia cu Pb^{2+}
Miros înăbuşitor de sulf ars	SO_2	a) Sulfiţi; fără separare de sulf b) Tiosulfaţi cu separare de sulf	Separă iod dintr'o hârtie iodat-amidonată
Fără miros	CO_2	Din carbonaţi şi cianaţi	Turbură apa cu $Ba(OH)_2$
		Descompunere la cald	
Miros de migdale amare	HCN	Fero- şi Feri-cianură	Precipită o soluţie de $AgNO_3 + HNO_3$
Miros de oţet	$CH_3 \cdot COOH$	Acetaţi	Miros
Fără miros	O_2	Peroxizi alcalini	Aprinde puncte incandescente de chibrit

Scanned with OKEN Scanner

Reacția cu acid sulfuric concentrat
Gaze incolore

Caracteristica gazului	Gazul degajat	Substanțele prezente	Identificarea
Înțepător	HCl	Cloruri	Formează o negură; înroșește hârtia de turnesol; nu tulbură apa simplă, ci cu o picătură de $AgNO_3$.
„	HF	Fluoruri	Tulbură apa pe o baghetă de sticlă.
Fără miros	CO	Oxalați și alte substanțe organice	Arde.
„ „	CO_2	Carbonați, oxalați, cianați	Tulbură soluția de $Ba(OH)_2$
Miros de migdale amare	HCN	Cianuri	Atenție, foarte toxic.
Miros de ouă stricate	H_2S	Sulfuri, tiosulfați	Înnegrește hârtia cu Pb^{2+}
Miros de sulf ars	SO_2	a) Fără separare de sulf: sulfiți b) Cu separare de sulf: sulfuri, tiosulfați și sulfocianuri	Înălbăstrește hârtia iodat-amidonată.
Miros de oțet	$CH_3 \cdot COOH$	Acetați	Miros.

Tabela 26

Reacția cu acid sulfuric concentrat
Gaze colorate

Culoarea	Gazul degajat	Substanțele prezente	Identificarea
Verde	Cl_2	Cloruri în prezența substanțelor oxidante, care oxidează acidul clorhidric rezultat	Gaz sufocant, se recunoaște după miros
Brună	$HBr + Br_2$	Bromuri; acidul bromhidric este parțial oxidat de H_2SO_4	Gaz înțepător
„	NO_2	Azotați și azotiți	Sufocant
„	CrO_2Cl_2	Cloruri în prezență de cromat sau bicromat	Se cunoaște prin culoarea galbenă a unei soluții apoase
Galbenă	ClO_2	Clorați	Sufocant; gazul se degajă chiar la adăugare de H_2SO_4, înainte de încălzire
			Atenție, la cald explodează
			Reacția pe cărbune dă indicații pentru substanțe oxidante
Violetă	J_2	Ioduri și iodați	Miros specific
„	Mn_2O_7	Permanganați	Explozie la încălzire

3) Incercarea cu acid sulfuric şi alcool. Se tratează puţină substanţă solidă cu acid sulfuric şi alcool:

— un miros plăcut (ester acetic) indică prezenţa CH_3-COOH. Un exces de alcool poate acoperi mirosul esterului;

— desvoltare de vapori care ard cu flacără verde indică prezenţa borului ca $B(OH)_3$.

h) Comportarea faţă de alcalii

Substanţa solidă se tratează cu puţin NaOH concentrat; eventual, se încălzeşte cu precauţie. In cazul prezenţei ionului amoniu, se degajă NH_3, care se pune în evidenţă:

— printr'o hârtie de turnesol roşie, care se albăstreşte;

— după miros;

— prin apropierea dopului sticlei de acid clorhidric concentrat care imediat formează un fum alb de clorură de amoniu cu amoniacul degajat;

— cu o hârtie de filtru, îmbibată cu o soluţie de azotat mercuros — $Hg_2(NO_3)_2$ — care se înegreşte: se formează un precipitat alb şi mercur elementar, negru:

$$O\begin{matrix}\diagup Hg \\ \diagdown Hg\end{matrix}\diagup\!\diagdown NH_2—NO_3 + Hg$$

alb negru

— trecând gazul degajat printr'o soluţie de HCl, şi adăugând reactiv Nessler, se foarmează o culoare brună, în prezenţa ionului NH_4^+:

Reacţia heparului. Substanţa, amestecată cu Na_2CO_3, se încălzeşte pe cărbune rezidiul se umezeşte şi se aduce pe o placă curată de Ag. Innegrirea plăcii de Ag arată prezenţa sulfului în substanţă.

$$Na_2S + 2Ag + H_2O + {}^1/_2O_2 = Ag_2S + 2NaOH$$

2. DISOLVAREA SUBSTANŢELOR DE ANALIZAT

a) Disolvarea în apă şi acizi

Incercarea disolvirii se efectuează cu cantităţi mici de substanţă. Ea constitue o probă de mare importanţă, în cunoaşterea substanţei de analizat. După mediile în care se disolvă se obţin indicaţii preţioase, asupra combinaţiilor prezente în amestec.

Primul solvent care se încearcă, este apa distilată. In acest scop se introduce într'o eprubetă o cantitate mică de substanţă 0,05—0,1 g şi se adaugă circa 2—3 ml de apă. Se observă comportarea la rece. Dacă disolvarea nu este complectă, se decantează o porţiune din lichid, se evaporă încet pe un capac de creuzet şi se observă rezidiul obţinut. Existenţa acestui rezidiu indică în ce raport s'a făcut disolvarea. Dacă rezidiul este apreciabil, înseamnă că substanţa se disolvă, în oarecare măsură în apă. Se decantează apoi soluţia, se adaugă din nou apă şi se încearcă o nouă disolvare. In cazul substanţelor greu solubile, este foarte probabil ca apa să nu fi fost suficientă. Se repetă, cu soluţia, încercarea pentru găsirea rezidiului, până ce ultima porţiune de apă nu mai lasă rezidiu. In cazul unei substanţe greu solubile, pentru a se evita obţinerea unor soluţii prea diluate, se încearcă disolvarea în acizi.

Când substanţa nu este solubilă în apă se procedează în mod analog pentru a se constata solubilitatea în acid clorhidric diluat, acid azotic diluat, apoi în aceeiaşi acizi concentraţi şi la sfârşit în amestecul $3HCl + 1HNO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru toate aceste încercări, se iau cantităţi mici din substanţa iniţială, adăugându-se solventul, în porţiuni deasemenea mici şi observându-se solubilizarea. Se evită întrebuinţarea unui exces de acid, deoarece în mersul analizei, îndepărtarea acestui exces îngreunează analiza.

Analiza se poate efectua pe diferitele porţiuni, obţinute prin disolvări succesive, în apă şi acizi. In acest caz, se poate stabili mai precis compoziţia amestecului. Disolvarea succesivă prezintă deasemenea avantajul, că, în soluţia apoasă, se găsesc concentrate sărurile metalelor alcaline.

Când în apă se disolvă o cantitate prea mică de substanţă, analiza pe diferitele probe, după solvenţi, nu mai prezintă interes; atunci se preferă să se lucreze cu o singură probă, adică cu cea obţinută prin disolvare în acizi.

Dacă substanţa nu se disolvă nici în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, atunci se va transforma prin topire cu fondanţi, în combinaţii solubile în apă şi acizi.

După natura solventului, se pot ivi următoarele cazuri:

1. *Substanţa este solubilă în apă.* Incercarea de disolvare în apă se face adăugându-se 0,5—2 ml de apă la 0,1 g de substanţă. Se observă disolvarea la rece, apoi la cald. Pentru substanţele solubile în apă, se obţin în aceste condiţii soluţii limpezi. Unele manifestări care întovărăşesc disolvarea în apă, dau deasemenea indicaţii asupra prezenţei anumitor combinaţii; de exemplu:

— degajarea de amoniac indică prezenţa azoturilor şi amminelor metalice;

— degajarea de bioxid de sulf la fierbere indică prezenţa sulfiţilor acizi;

— degajarea de hidrogen fosforat care înnegreşte o hârtie cu $AgNO_3$, indică prezenţa fosfurilor metalelor alcaline sau alcalino-pământoase;

După disolvarea substanţei, se determină pH-ul, cu o hârtie indicator universal.

2. *Substanţa este solubilă în acizi minerali diluaţi.* Un număr foarte mare de combinaţii greu solubile în apă se disolvă în acizi diluaţi sau concentraţi. Pentru aceste combinaţii, disolvarea poate fi însoţită, în unele cazuri, de degajări de gaze, care dau indicaţii asupra anumitor substanţe prezente astfel:

— degajarea de bioxid de carbon arată prezenţa carbonaţilor;

— degajarea de bioxid de sulf arată prezenţa sulfiţilor;

— degajarea de hidrogen sulfurat arată prezenţa sulfurilor;

— degajarea acidului cianhidric arată prezenţa cianurilor;

— degajarea de clor arată prezenţa unui oxidant care a oxidat acidul clorhidric în care se face solubilizarea.

In unele cazuri, disolvarea în acizi este întovărăşită de separarea unor precipitate. In prezenţa silicaţilor, wolframaţilor, molibdaţilor şi niobaţilor, se separă acid silicic, wolframic, molibdenic şi niobic. Cum aceşti acizi au mai fost semnalaţi în probele preliminare şi regăsiţi la disolvarea cu acizi, prezenţa lor în substanţa de analizat este neîndoelnică.

Pentru continuarea analizei, se impune o separare a acestor acizi, chiar dela început. Aceasta se face în modul următor:

Se topeşte o probă cu de 5 ori volumul unui amestec de carbonat de sodiu şi carbonat de potasiu. Topitura rece se disolvă pe baie, în acid clorhidric diluat; se evaporă la uscare, apoi se deshidratează, timp de o oră, la 110° C, în etuvă; se umezeşte din nou cu acid clorhidric puţin mai concentrat, apoi cu apă fierbinte, se usucă din nou, apoi se reia cu acid clorhidric şi cu apă fierbinte, şi se filtrează. Pe filtru se găseşte, separat acidul silicic, wolframic, molibdenic şi cea mai mare parte din acidul niobic.

Substanţele solubile în acizi minerali sunt:

— cianurile, carbonaţii, oxalaţii, fosfaţii, sulfurile, tartraţii, etc. deci sărurile

Scanned with OKEN Scanner

care au în moleculă un anion al unui acid mai slab decât acidul întrebuinţat la disolvare;

— oxizii metalelor grele afară de acidul stibic şi stanic, care nu se disolvă în acid azotic; deasemenea nu se disolvă în acizi, oxizii de Al, Cr, Ti, calcinaţi sau naturali; oxizii superiori de Pb şi Mn se disolvă puţin în acid azotic diluat.

In ce priveşte preferinţa pentru acid azotic sau clorhidric aceasta nu există. Se preferă folosirea acidului clorhidric deoarece acesta nu este oxidant. Se cunosc însă cazuri, în care un acid este mai indicat decât altul. Astfel pentru oxidul de staniu şi stibiu, se indică întrebuinţarea acidului clorhidric; când se urmăreşte trecerea elementelor în forma superioară de valenţă, se întrebuinţează acid azotic.

Soluţiile clorhidrice nu trebue evaporate prea mult. In unele cazuri evaporarea trebue oprită înainte de uscare, deoarece clorurile volatile ca cele de: Hg, Sn, As, se pot îndepărta printr'o uscare prea avansată.

Cantitatea de acid întrebuinţată. Pentru 0,1 g de substanţă fin pulverizată, se întrebuinţează, în medie, 0,10—0,25 ml acid clorhidric 2*n*. Când disolvarea are loc greu, se mai adaugă 0,1—0,2 ml acid concentrat. Pentru substanţe şi mai greu solubile, se preferă să se disolve, dela început, într'o cantitate mai mică de acid concentrat, apoi se diluează cu apă. Dacă prin diluare apare o tulbureală, se clarifică din nou soluţia, prin adăugarea câtorva picături de acid, strict necesare.

Substanţa este solubilă în amestecul $3HCl + 1HNO_3$. Numai în cazul când substanţa nu se disolvă în acizi, se încearcă disolvarea în acest amestec de acid clorhidric, şi azotic. In acest scop, peste substanţa de analizat se adaugă un volum din acest amestec şi se încălzeşte pe o baie cu apă. Excesul de acid trebue îndepărtat, fără însă a încălzi prea puternic, pentru a se evita pierderile substanţelor volatile.

In tabela 27 se dau solubilităţile sărurilor în apă, acizi şi amestecul $3HCl + 1HNO_3$. Acest tablou serveşte la identificarea, în linii mari, după solubilitate şi cu ajutorul reacţiilor preliminare, a claselor de combinaţii prezente în amestec.

Tabela 27

Solubilitatea substanţelor frecvent întâlnite în analiză

Grupa de anioni	Sărurile	Greu solubile în apă sărurile	Solubile în apă sărurile:	Particularităţi
I	Clorurile	$AgCl$, Cu_2Cl_2 Hg_2Cl_2, $PtCl_2$ $AuCl$, $BiOCl$ $SbOCl$, $MgOCl$	Restul	—
	Bromurile	ca şi clorurile	„	—
	Iodurile	AgI, Hg_2J_2, HgJ_2 Cu_2J_2, PdJ_2, TlJ, PbJ_2	„	—
	Cianurile	majoritatea	metalelor alcaline, alcalino-pământoase şi $Hg(CN)_2$	Cele greu solubile se disolvă în exces de cianuri alcaline.
	Ferocianurile	majoritatea	metalelor alcaline şi alcalino-pământoase	—
	Cobalticianurile	majoritatea	metalelor alcaline, alcalino-pământoase, ferice, mercurice şi de plumb.	—
	Tiocianaţii (sulfocianurile)	majoritatea	metalelor alcaline, alcalino-pământoase, de fer, cuprice şi mercurice.	—
	Hipocloriţii	—	toate	

Tabela 27 (continuare)

Grupa de anioni	Sărurile	Greu solubile în apă sărurile:	Solubile în apă sărurile:	Particularități
II	Azotiții	—	toți	—
	Acetații	—	toți	—
	Cianații	$AgNO_3$, $Pb(CNO)_2$, $Hg_2(CNO)_2$	majoritatea	—
	Sulfurile	majoritatea	metalelor alcaline, alcalino-pământoase	—
	Hipofosfiții	—	toți	—
III	Sulfiții	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Carbonații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Carbonații acizi	majoritatea	metalelor alcaline, de calciu, stronțiu, magneziu, manganos și feros	—
	Oxalații	majoritatea	metalelor alcaline	majoritatea dau cu oxalații alcalini complecși solubili; cu cei alcalino-pământoși dau combinații greu solubile.
	Iodații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Bromații	majoritatea	metalelor alcaline	cei greu solubili sunt adesea solubili în NH_4Cl
	Molibdații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Seleniții	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Seleniații	$BaSeO_4$, $PbSeO_4$	majoritatea	—
	Telurițiii	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Telurații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Tartrații	majoritatea	metalelor alcaline și tartrații acizi de litiu și sodiu	majoritatea se dizolvă în exces de tartrat alcalin formând săruri complexe.
	Citrații	majoritatea	metalelor alcaline	majoritatea se dizolvă în exces de citrat alcalin.
	Metafosfații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Pirofosfații	majoritatea	metalelor alcaline	—
IV	Fosfații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Arseniții	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Arseniații	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Hiposulfiții	—	majoritatea	cei de: Ag, Ba, Pb, sunt greu solubili.
	Cromații	majoritatea	metalelor alcaline și de Ca, Sr, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe	—
	Vanadații	de Pb și cei mercuroși	majoritatea	ortovanadații sunt instabili.
	Periodații	majoritatea	—	—

Grupa de anioni	Sărurile	Greu solubile în apă sărurile	Solubile în apă sărurile	Particularităţi
V	Azotaţii	câteva săruri bazice	majoritatea	—
	Cloraţii	—	toţi	—
	Percloraţii	—	toţi	—
	Manganaţii şi Permanganaţii	—	toţi	—
VI	Sulfaţii	de Ca, Ba, Sr, Pb şi câţiva sulfaţi bazici	majoritatea	—
	Fluorurile	majoritatea	metalelor alcaline, cele de Ag şi Hg	—
VII	Silicaţii	majoritatea	metalelor alcaline	—
	Wolframaţii	majoritatea	metalelor alcaline	—

b) Disolvarea prin desagregare

Substanţele care nu se disolvă nici în amestec de acizi se topesc cu aşa numiţii fondanţi, în vederea desagregării. Produşii de topire se disolvă în apă sau acizi iar în soluţie se obţine amestecul obişnuit de anioni şi cationi.

La topire, se întrebuinţează câteva tipuri de amestecuri fondante, urmându-se pentru fiecare fondant, în orice operaţii de topire, o metodică proprie. Aceste metode de lucru se redau pentru câteva tipuri de fondanţi:

1. Topire cu sulfat acid de potasiu — $KHSO_4$. — Materialul foarte fin pulverizat se amestecă cu o cantitate de 8—10 ori mai mare de sulfat acid de potasiu, deasemenea pulverizat. Se introduce amestecul într'un creuzet de platină, în cazul în care în substanţa de analizat nu sunt prezente elemente care atacă platina. Se poate lucra şi în creuzete de porţelan sau de cuarţ; acestea nu trebue să fie atacate, căci în acest caz printr'o nouă topire, atacul creuzetului se continuă puternic până la distrugerea lui.

Amestecul se încălzeşte 20—30 min., încet, cu capac. Apoi se ridică temperatura, dar nu atât de puternic, încât să se degaje vapori în cantitate prea mare. Ridicarea temperaturii descompune acidul sulfuric rezultat din sulfatul acid, fapt care înseamnă o pierdere a substanţei active, înainte de a fi acţionat asupra materialului. Incălzirea prea înceată împiedică transformarea substanţei pentrucă nu permite descompunerea sulfatului acid şi formarea de SO_3. O bună conducere a topirii se termină în 30—40 min. Masa, omogen topită, se lasă să se răcească, apoi se disolvă în apă acidulată cu acid clorhidric sau sulfuric la cald. Se răstoarnă conţinutul creuzetului într'o capsulă, lovindu-se slab pereţii şi fundul creuzetului. Restul de substanţă se îndepărtează, prin încălzire pe baie, cu acid clorhidric sau sulfuric diluat.

Când rămâne un precipitat insolubil, acesta se va identifica, după ce se va filtra şi topi cu fondanţi proprii. Când se face topirea cu sulfat acid de potasiu sunt de aşteptat pierderi pentru combinaţiile de arsen şi mercur; acestea se produc însă numai la o puternică şi prelungită încălzire.

2. Topire cu carbonat de sodiu — Na_2CO_3 —. Se amestecă 0,5—1 g din substanţa de analizat cu o cantitate de 6—10 ori mai mare de carbonat de sodiu. Se încălzeşte amestecul într'un creuzet cu capac, la început slab, până se elimină

Scanned with OKEN Scanner

apa, apoi timp de 15—20 min. se încălzeşte puternic. Topirea este terminată, când se obţine o topitură omogenă, fără bule de gaz. Se lasă să se răcească, se disolvă în apă, în acid clorhidric sau azotic diluat. Se obţine o soluţie, în care se găseşte substanţa integral disolvată. Dacă rămâne şi un rest insolubil acesta trebue deasemenea topit cu un alt amestec fondant, care să permită solubilizarea lui.

3. Topire cu amestec de carbonat de sodiu şi de potasiu. In locul carbonatului de sodiu simplu, se poate întrebuinţa, pentru topire, un amestec de 48% carbonat de sodiu şi 52% carbonat de potasiu. Faţă de carbonatul de sodiu acest amestec are avantajul de a se topi la o temperatură mult mai joasă; astfel se topeşte numai la 690°C, faţă de carbonatul de sodiu care se topeşte la 820°C şi carbonatul de potasiu la 860°C.

Topirea se efectuează într'un creuzet de platină, dar numai după ce, în probele preliminare, nu s'au găsit elemente care atacă platina. Topirea se conduce ca şi în cazul precedent.

4. Topire cu amestec de carbonat de sodiu şi azotat de potasiu. Rostul întrebuinţării acestui amestec este de a se încălzi substanţa, în prezenţa unui oxidant.

Această topire se întrebuinţează de exemplu pentru oxizii de crom şi unele aliaje. Topirea se conduce astfel: Se amestecă 0,5—1 g din materialul de analizat cu părţi egale de azotat de potasiu şi aproximativ cu de 10 ori mai mult carbonat de sodiu. Se face un amestec omogen şi se încălzeşte în creuzet de porţelan, sau în creuzet de platină, dacă nu sunt elemente care atacă platina, şi nici combinaţii ale clorului; topirea nu trebue efectuată timp prea îndelungat, deoarece atacul prelungit al azotatului de potasiu are o acţiune de distrugere asupra platinei.

Incălzirea se face încet la început, pentru a se elimina apa, apoi puternic la suflător, până la topire complectă. Când operaţia este bine condusă topirea durează 15—20 min. Masa topită se poate turna pe o placă de marmoră; când topirea se face într'un vas de platină, acesta se introduce într'un vas cu apă rece, iar masa topită se răstoarnă uşor şi se disolvă apoi în mod obişnuit.

5. Topire cu amestec de carbonat din sodiu şi sulf. Un alt fondant întrebuinţat este un amestec de 3 părţi carbonat de sodiu, 1 parte carbonat de potasiu sau numai carbonat de sodiu şi 3 părţi de sulf pentru o parte substanţă de analizat. (circa 0,5 g) Amestecul intim format, se introduce într'un creuzet de porţelan şi se acoperă cu o pătură de fondant, pentru a împiedica o distilare prea repede a sulfului. Se încălzeşte încet astfel încât sulful să ardă cu o flacără slabă albastră (creuzetul acoperit). Se continuă astfel încălzirea, circa 30 de min, mereu la temperatură joasă, şi se încetează, puţin timp după ce s'a terminat arderea sulfului. Intrebuinţarea acestui amestec fondant are scopul de a trece sulfosărurile în soluţie. După răcirea topiturii, se încălzeşte mai mult timp cu apă, pe baie, apoi se filtrează, şi se lucrează pe de o parte cu soluţia, căutându-se sulfoacizii, iar pe de altă parte cu precipitatul. In precipitat se găsesc, afară de sulfuri, carbonaţi, sulfaţi, silicaţi şi SiO_2, oxizi greu solubili, etc. După natura combinaţiilor, care formează acest rest, se usucă şi se face o nouă disolvare şi o nouă topire, cu un fondant adecvat, care permite solubilizarea combinaţiilor.

c) Disolvarea substanţelor insolubile în amestecul $3HCl + 1HNO_3$

Diferitele clase de combinaţii insolubile în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, au fondanţi speciali, şi deaceea trebue ca, cu ajutorul probelor preliminare, să se precizeze clasa combinaţiilor amestecului. De îndată ce o combinaţie nu se

Scanned with OKEN Scanner

disolvă în acest amestec, se reiau reacţiile preliminare, căutându-se să se obţină indicaţii cât mai multe şi mai precise.

1. Halogenuri greu solubile. In amestecul $3HCl + 1HNO_3$ nu se solubilizează halogenurile de argint.

Afară de reacţiile preliminare obişnuite, pentru a se constata dacă în amestec sunt halogenuri, se mai face următoarea probă de identificare:

O porţiune din substanţa de analizat se încălzeşte într'un creuzet, până la topire. Se lasă să se răcească, se pune un grăunte de zinc, se acoperă cu acid sulfuric diluat şi se lasă câtva timp. Halogenurile sunt reduse la argint metalic, iar în soluţie se găseşte acidul halogenat. Se filtrează şi în soluţie se adaugă azotat de argint. După culoarea precipitatului, se deduce prezenţa anionului.

Se disolvă restul dela atacul cu acid sulfuric şi zinc în acid azotic şi se adaugă la soluţie o picătură, două de acid clorhidric. Formarea unui precipitat alb indică prezenţa argintului.

Halogenurile de argint se pot topi cu sulfat acid de sodiu, carbonat de sodiu sau hidroxid de sodiu.

2. *Sulfaţi greu solubili.* Afară de proba heparului, care arată prezenţa combinaţiilor cu sulf, pentru precizarea prezenţei sulfatului, se mai execută următoarea probă de identificare:

Cu aujtorul unei baghete de oxid de magneziu se ia o porţiune din substanţa iniţială sau din restul insolubil în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, se introduce în flacăra reducătoare, apoi, cu un tub capilar, se umezeşte cu acid clorhidric şi se observă mirosul de hidrogen sulfurat care se degajă. Se introduce apoi, din nou, bagheta cu substanţă, în flacăra oxidantă, pentru a se observa culoarea flacării (aceasta apare colorată în cazul sărurilor de bariu, stronţiu sau calciu).

Amestecul fondant întrebuinţat conţine carbonat de sodiu, sau mai bine un amestec de carbonat de sodiu şi carbonat de potasiu, urmându-se procedeul indicat la fondanţii respectivi.

In cazul particular al sulfatului de plumb, substanţa se fierbe cu o soluţie saturată de carbonat de sodiu; operaţia transformă sulfatul de plumb în carbonat de plumb. La analiză se lucrează separat cu soluţia în care se găseşte sulfatul, şi separat cu precipitatul.

3. Sulfuri greu solubile. Sulfurile sunt uşor recunoscute în proba preliminară cu acid sulfuric în prezenţă de zinc metalic. Mediul de topire este sulfatul acid de potasiu, deoarece carbonatul de sodiu disolvă numai sulfurile cu un caracter acid.

4. Oxizi greu solubili. Oxizii metalelor grele se recunosc uşor, în reacţiile lor pe cărbune, după metalele care le separă, sau după aureolele pe care le formează.

Ei se topesc, în general, cu sulfat acid de potasiu deoarece carbonatul de sodiu topeşte numai oxizii cu caracter acid.

— Acidul metastanic, obţinut după disolvarea în acid azotic a unei combinaţii de staniu, când nu este calcinat puternic, se disolvă în acid clorhidric. Când este însă puternic calcinat, transformat în SnO_2, nu se mai disolvă şi atunci se topeşte cu amestecul de sulf şi carbonat de sodiu, trecându-se în soluţie sub formă de sulfosăruri solubile.

— Bioxidul de titan se topeşte special cu pirosulfat de potasiu, transformându-se în sulfat de titan, solubil în apă.

— Oxidul de crom se topeşte cu peroxid de sodiu, în creuzet de argint,

Scanned with OKEN Scanner

sau, deobicei cu, carbonat de sodiu şi puţin azotat de potasiu, transformându-se în cromat alcalin solubil.

— Acidul silicic şi silicaţii se topesc cu amestecul carbonat de sodiu + carbonat de potasiu, după metoda generală. Masa obţinută se reia cu acid clorhidric evaporându-se pe baie, de 2—3 ori, pentru a se insolubiliza bioxidul de siliciu; se filtrează şi se lucrează cu soluţia. Dacă după topire, la dizolvarea în acid clorhidric, nu se obţine o soluţie perfect clară, aceasta arată că există o porţiune din substanţă, nedesagregată. Se filtrează substanţa neatacată, se caută a se identifica şi se desagregă cu un fondant special.

5. *Fluoruri sau fluosilicaţi.* Aceste combinaţii sunt uşor identificate în probe preliminare prin acidul fluorhidric care se degajă.

Desagregarea se face cu acid sulfuric concentrat evaporându-se în câteva rânduri, sau prin topire direct cu sulfat acid de potasiu: precipitatul rămas, care, în general, este format din sulfaţi greu solubili, se filtrează; se lucrează cu soluţia, iar sulfaţii se desagregă, după metoda dată în cazul sulfaţilor greu solubili.

6. *Cianurile greu solubile şi complexe* se găsesc în probele preliminare, prin descompunerea lor cu acid sulfuric, în care caz degajă acid cianhidric. Ele pot fi descompuse prin evaporare cu acid sulfuric concentrat, dar pot fi solubilizate şi prin topire cu sulfat acid de potasiu şi carbonat de sodiu. Ele pot fi solubilizate şi prin fierbere cu NaOH sau KOH; în acest caz soluţia puternic alcalină se diluează şi se filtrează. In soluţie se găsesc acizi sub formă de săruri alcaline alături de aluminiu şi zinc. Se barbotează un curent de bioxid de carbon, când se precipită carbonatul de zinc şi hidroxidul de aluminiu. Se filtrează acest precipitat şi în soluţie se caută anionii cianurilor complexe. Cationul se identifică în precipitatul iniţial, obţinut după fierbere cu hidroxizi alcalini concentraţi.

d) Disolvarea metalelor şi aliajelor

Analiza unui aliaj este o problemă mai simplă decât analiza unui amestec de săruri. Ea prezintă totuşi o greutate şi anume aceea de a se indica şi prezenţa metalelor care se găsesc în urme.

Analiza constă în determinarea cationilor prezenţi, şi a unor elemente electronegative cum sunt: C, Si, P şi S. Probele preliminare dau indicaţii asupra elementelor prezente. Mai departe, se observă comportarea faţă de apă, dacă nu au loc fenomene demne de reţinut. In acest scop, aliajul, în pulbere, sau în strujituri se încălzeşte cu apă; pot avea loc două manifestări:

— Degajare de H_2 care poate avea loc şi înainte de fierbere, în cazul în care sunt prezente metalele alcaline, sau alcalino pământoase.

Aliajul se poate topi în apa care fierbe; aceasta arată prezenţa în aliaj a Pb, Bi, Sn şi poate Cd. Aliajele care conţin aceste elemente ca aliajele Wood, Rose, Lipovitz, D'Arcet, se topesc sub 100°C.

Din încercările de solubilitate cu acid clorhidric se obţin, deasemenea, indicaţii, după gazele care se degajă; acestea sunt, deobicei: hidrogen, hidrogen sulfurat, hidrogen arseniat, hidrogen stibiat, hidrogen fosforat; acestea din urmă sunt gaze toxice care înnegresc hârtia îmbibată cu $AgNO_3$.

Cum toate metalele, afară de Au, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Sn, Sb sunt solubile în acid azotic, aliajele se disolvă, în general, în acest acid. Când ele cuprind Au şi Pt, sunt solubile în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, deasemenea în acest amestec se mai disolvă aliajele care conţin puţin siliciu; în caz că au mult siliciu ele sunt insolubile şi atunci se topesc cu hidroxid de potasiu în capsule de argint. Topitura se reia cu acid azotic. Disolvarea aliajelor în acid clor-

hidric prezintă desavantajul că fosfurile, carburile, siliciurile, sulfurile şi arseniurile sunt descompuse de acesta, iar elementul electronegativ, trecut sub forma combinaţiei hidrogenate (PH_3, C_mH_n, SiH_4, H_2S, AsH_3), care este volatilă, se pierde prin operaţiile de concentrare şi evaporare.

Dacă aliajul se disolvă în acid clorhidric aceasta este o indicaţie că este format din metale nepreţioase; de îndată ce pentru disolvare este necesar un oxidant ca acidul azotic, aceasta este o indicaţie că cel puţin un metal din aliaj este preţios.

Pentru analiza curentă a unui aliaj, se procedează după cum urmează: 0,1—0,5 g pudră sau strujituri de aliaj sunt puse într'o capsulă de 25 ml; se adaugă 5 ml acid azotic cu densitatea 1,25—1,3 (1 vol. HNO_3 conc. la 1 vol. H_2O). După primul atac violent, care are loc cu degajare puternică de vapori bruni (sub nişă cu tiraj puternic), se încălzeşte încet şi agitând, cu o baghetă, pentru a se evita supraîncălzirile, care favorizează formarea de săruri bazice greu solubile. Soluţia se concentrează aproape la uscare, se adaugă circa 10 ml de apă şi se încălzeşte.

a) Dacă soluţia este perfect limpede, lipsesc stibiul, staniul şi metalele preţioase.

b) Dacă soluţia are un rest alb, aceasta dovedeşte prezenţa staniului, stibiului sau a ambilor.

c) Dacă precipitatul este cenuşiu, pot fi prezente şi metale preţioase. Pentru căutarea elementelor prezente în aliaj, se procedează după metoda generală, întrebuinţată în cazul amestecurilor. In cazul când se obţine numai o soluţie limpede, în această soluţie se caută anionii şi cationii prezenţi. Când după disolvarea în acid azotic a rămas şi un rezidiu, acesta se filtrează, se spală cu apă, cu acid azotic şi se lucrează pe de o parte cu soluţia, iar pe de altă parte, cu restul insolubil, care trebue adus în soluţie fie prin tratare cu amestecul $3HCl + 1HNO_3$, fie prin topire cu unul dintre fondanţii amintiţi.

INDICAŢII ASUPRA CONDUCERII ANALIZEI IN SOLUŢIE

a) Substanţa necesară pentru analiză

La executarea analizei în soluţie, se recomandă să se întrebuinţeze cantităţi mici de substanţă, reacţiile de recunoaştere şi de separare, permiţând identificarea elementelor prezente şi când acestea se găsesc în cantităţi mai mici de exemplu miligrame. Astfel se disolvă 0,1—0,4 g de substanţă în 2—5 ml de apă.

Intrebuinţarea cantităţilor mari de substanţă necesită un consum mare de reactivi; deasemenea se lucrează mereu cu cantităţi mari de precipitat. Aceasta necesită un timp îndelungat la spălări şi se obţin soluţii, în cantităţi mai mari, care deasemenea necesită un timp îndelungat, pentru evaporări.

Când se lucrează cu cantităţi mari de substanţă, se introduce acid clorhidric, respectiv hidroxid de amoniu, în reacţiile de neutralizare, în cantităţi mari, astfel, încât apare clorura de amoniu în mare exces; aceasta este un balast în analiză.

Dimpotrivă, cantităţi mici de substanţă dau precipitate care filtrează repede, sunt spălate cu volume mici de apă, soluţiile se concentrează repede, neutralizările aduc cantităţi mici de săruri de amoniu şi astfel analiza se efectuează într'un timp incomparabil mai scurt, evitându-se şi consumul inutil de reactivi.

Scanned with OKEN Scanner

Se recomandă să se lucreze cu soluţia întreagă până la urmă, căci, în aceste condiţii, precipitatele obţinute în timpul analizei, sau coloraţiile, considerate faţă de substanţa luată iniţial, pot conduce la aprecieri precise, asupra raportului cantitativ al elementelor prezente.

Dacă se lucrează în acest mod, elementele separate în precipitate abundente pot fi considerate drept componenţi principali, iar cele separate prin şedere, sau identificate prin reacţiile cele mai sensibile, pot fi considerate în urme.

Pentru a se evita orice pierdere în timpul unei analize, trebue respectate, cu stricteţă indicaţiile de mai jos.

b) Operaţii pentru evitarea pierderilor

1. Precipitările trebue să se efectueze cu exces mic de reactiv, încercându-se totdeauna în primele porţiuni de filtrat, dacă precipitarea a fost complectă prin adăugarea câtorva picături din reactivul precipitant. In cazul unei precipitări incomplecte, o parte dintre elemente vor fi găsite într'o altă grupă şi analiza ne mai fiind cea reală, interpretările pot conduce la rezultate greşite.

2. Spălarea precipitatelor trebue să se facă complect şi totdeauna cu soluţiile indicate.

3. In timpul filtrării şi spălării, trebue să se colecteze în întregime soluţiile. In cazul transvasărilor, este necesar să se spele, odată sau de două ori, vasul în care s'a aflat soluţia, cu câte 0,5—1 ml de apă.

4. Concentrarea şi evaporarea soluţiei trebue să fie condusă încet, pentru a nu se produce stropiri care antrenează pierderi din soluţie.

5. Neutralizările trebue să se efectueze în vase acoperite cu sticle de ceas, adăugându-se acidul sau baza, în porţiuni mici, sub agitare.

6. Indepărtarea substanţelor organice, sau a sărurilor de amoniu, cât şi calcinările propriu zise, trebue să fie conduse cu precauţie, încet, deasemenea pentru a nu avea loc pierderi.

c) Reacţii în funcţie de concentrare

Elementele care formează componenţii principal ai amestecului se pot identifica uşor prin câteva reacţii efectuate cu stricteţă, în soluţia sau cu precipitatul în care se găseşte elementul separat din grupă.

O problemă mai dificilă şi continuu întâlnită în analiză, este identificarea cu precizie a urmelor de elemente prezente. In general, identificarea elementelor se face cu reactivii obişnuiţi (ionul de sulf, hidroxizi, fosfaţi, carbonaţi, etc.) şi numai în cazul când aceşti reactivi nu dau indicaţii precise (precipitatele sunt slabe, coloraţiile şterse, etc.) se recurge la reacţiile cele mai sensibile ale elementului. Elementele în urme trebue să fie identificate cu aceeaşi siguranţă, prin reacţiile generale şi final numai prin reacţii sensibile.

Pentru a se evita eroarea de a se da un element în urme, interpretându-se fals o precipitare slabă, sau o culoare puţin intensă, este bine ca analistul să se obişnuiască cu intensitatea culorii, sau volumul unui precipitat, respectiv cu sensibilitatea reacţiei, în funcţie de concentraţie. Pentru această apreciere, se fac soluţii de concentraţii ştiute, de exemplu: în 10 ml de apă se disolvă 0,1 g, 0,01 g, 0,001 g, etc., din substanţa pentru care trebue să se stabilească intensitatea reacţiei, în funcţie de concentraţie. In felul acesta, analistul se obişnueşte cu o justă apreciere a elementelor în urme, faţă de elementele principale în amestec.

Se recomandă ca aceste încercări să se efectueze în timpul studiului proprie-

tăţilor analitice ale ficcărui element, efectuându-se, tot timpul, reacţiile elementului respectiv, în soluţii a căror concentraţie se cunoaşte cu aproximaţie. Numai cu această practică, se ajunge să se aprecieze cu aproximaţie, raportul cantităţilor elementelor prezente şi să se diferenţieze elementele aflate în urme, de elementele care constitue amestecul propriu zis.

Cunoscând sensibilitatea reacţiilor, se vor putea interpreta reacţiile nesigure, ca fiind datorite impurităţilor, introduse în timpul analizei prin manipulări, sau prin unii reactivi. Reactivii care aduc impurităţi sunt cunoscuţi. De exemplu cu acidul clorhidric se poate introduce fier; cu acidul acetic, plumb; carbonatul de sodiu, poate aduce cloruri, sulfaţi, azotaţi; alcaliile pot introduce acid silicic; o apă rău distilată poate conţine ca impurităţi ioni de calciu, sulfaţi şi chiar ioni de clor. Reacţiile date de aceste impurităţi sunt extrem de slabe şi îndoielnice. Trebue să se facă o diferenţă netă, între aceste impurităţi şi urmele de elemente care se găsesc în substanţa de analizat. Pentru elementele în urme, reacţiile sensibile sunt pozitive, dar formarea precipitatelor şi a culorilor are loc într'un timp mai lung, deaceea trebue ca după adăugarea reactivului să se aştepte incomparabil mai mult timp decât în cazul elementelor care formează, propriu zis, amestecul de analizat.

Dacă se lucrează după această metodă analitică, afară de rezultate calitative se obţin şi preţioase indicaţii cantitative.

d) Exprimarea rezultatelor analizei calitative

Rezultatul unei analize calitative se exprimă comparativ, luându-se drept termen de comparaţie, elementul care se găseşte în concentraţia cea mai mare. Se vor trece în tablou elementele cu indicaţia „urme", în cazul când reacţiile lor cele mai sensibile au fost pozitive.

Când există nesiguranţă asupra unui element, reacţiile nefiind precise, se scrie în paranteză „nesigur". In tabela 28, se indică două moduri de a se înscrie rezultatul unei analize calitative.

Tabela 28

Modul de exprimare al rezultatelor analizei calitative

Element	A	B	C	D	E	F
1.	++++	+++	++	+	urme	nesigur
2.	f.f. mult	f. mult	mult	puţin	urme	nesigur

Condusă în spiritul acesta, analiza calitativă este un îndrumător preţios şi în aprecierea cantitativă a elementelor prezente. Mai mult chiar, cunoaşterea aproximativă a raportului dintre elemente, permite deducerea combinaţiilor chimice care formează amestecul de analizat. Deasemenea, după concentraţia elementelor în amestec, se va putea alege metoda cantitativă de analiză cea mai adecvată fiecărui tip de amestec.

Pentru aceasta, trebue să se ştie că orice analiză cantitativă este precedată, imperios, de una calitativă, executată după indicaţiile expuse mai sus.

După ce s'a obţinut o soluţie perfect limpede, prin unul dintre solvenţii întrebuinţaţi: H_2O, HCl diluat, HNO_3 diluat, sau acizi concentraţi, (amestecul $3HCl + 1HNO_3$), sau prin topire cu amestecuri fondante, se procedează la analiza soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XXI

3. SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR

A. GENERALITĂŢI

Soluţia de analizat conţine un amestec de cationi şi anioni. Problema analitică, în acest caz este separarea cationilor în grupe, apoi în subgrupe din ce în ce mai mici, până se ajunge la separarea individuală a fiecărui element întrebuinţându-se ca reactiv o combinaţie chimică; aceasta formează, cu un număr de elemente, combinaţii greu solubile, care se pot separa şi spăla în aceleaşi condiţii.

Se va expune acum una dintre metodele de separare a cationilor, întrebuinţându-se o singură serie de reactivi de grupă şi anume:

$$HCl,\ H_2S,\ (NH_4)_2S \text{ şi } (NH_4)_2CO_3$$

Cu aceşti patru reactivi, se separă elementele în patru grupe analitice, în soluţie rămânând doar magneziul şi metalele alcaline, care nu au reactiv comun, care să permită o separare în grupă. Astfel, elementele din soluţie sunt identificate numai cu reactivi specifici.

1. Grupa acidului clorhidric — HCl — este grupa ionilor:

$$Hg_2^{2+},\ Ag^+,\ Tl^+,\ Pb^{2+}$$

care se separă ca:

$$\underset{\text{alb}}{Hg_2Cl_2},\ \underset{\text{alb}}{AgCl},\ \underset{\text{alb}}{TlCl},\ \underset{\text{alb}}{PbCl_2}$$

2. Grupa hidrogenului sulfurat — H_2S — este grupa ionilor:

$$Hg^{2+},\ Pb^{2+},\ Bi^{3+},\ Cu^{2+},\ Cd^{2+},\ As^{5+},\ As^{3+},\ Sb^{5+},\ Sb^{3+},\ Sn^{4+},Sn^{2+}$$

care se separă ca:

$$\underset{\text{negru}}{HgS},\ \underset{\text{negru}}{PbS},\ \underset{\text{brun}}{Bi_2S_3},\ \underset{\text{negru}}{CuS},\ \underset{\text{galben}}{CdS},\ \underset{\text{galben}}{As_2S_5},\ \underset{\text{galben}}{As_2S_3},\ \underset{\text{portocaliu}}{Sb_2S_5}$$

$$\underset{\text{portocaliu}}{Sb_2S_3}\quad \underset{\text{brun}}{SnS}\quad \underset{\text{galben}}{SnS_2}$$

3. Grupa sulfurii de amoniu — $(NH_4)_2S$ — este grupa ionilor:

$$Co^{2+},\ Ni^{2+},\ Fe^{+2},\ Fe^{3+},\ Cr^{3,+}\ Mn^{2+},\ U^{6+},\ Al^{3+},\ Zn^{2+}$$

care se separă ca:

$$\underset{\text{negru}}{CoS},\ \underset{\text{negru}}{NiS},\ \underset{\text{negru}}{FeS},\ \underset{\text{negru}}{Fe_2S_3},\ \underset{\text{verde}}{Cr(OH)_3},\ \underset{\text{roz}}{MnS},\ \underset{\text{brun}}{UO_2S},$$

$$\underset{\text{alb}}{Al(OH)_3}\quad \underset{\text{alb}}{ZnS}$$

4. Grupa carbonatului de amoniu — $(NH_4)_2CO_3$ — este grupa ionilor:

$$Ba^{2+},\ Ca^{2+},\ Sr^{2+}$$

care se espară ca:

$$BaCO_3,\ CaCO_3,\ SrCO_3$$

5. Grupa alcalinelor, care rămân în soluţie, este grupa ionilor:

$$Mg^{2+},\ Na^+,\ K^+,\ NH_4^+$$

Aceşti ioni se identifică cu reactivi specifici.

In practica analitică, după ce se aduce amestecul în soluţie, se efectuează, cu reactivii de grupă, separarea cationilor în grupele analitice conform schemei 1.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 1

Separarea cationilor în grupe analitice

1	Componenţii soluţiei iniţiale	Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, etc. [1]		[1]
2	Se tratează soluţia [1] cu HCl, se încălzeşte slab şi se filtrează.	$AgCl$. Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ [2] Precipitatul cuprinde grupa HCl şi se separă după schemele nr. 2, 3.	Cloruri de: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K. [3]	
3	Se adaugă la soluţia [3] pentru 10 ml de soluţie, 0,5—1,0 ml HCl conc. şi se saturează cu H_2S. Se dublează cu un volum de apă şi se continuă barbotarea.	As_2S_3, As_2S_5, HgS, PbS, Sb_2S_3, Sb_2S_5, Bi_2S_3, CuS, SnS, SnS_2, CdS. Precipitatul cuprinde grupa H_2S şi se separă după chema nr. 4. [4]	Clorurile de: Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K. [5]	
4		Din soluţia [5] se elimină ac. fosforic şi substanţele organice (v.sep.lor). Soluţia [5] evaporată, se neutralizează cu NH_4OH şi se precipită cu $(NH_4)_2S$	FeS, CoS, NiS, MnS, $Cr(OH)_3$, $AlOH)_3$, ZnS, Precipitatul cuprinde grupa $(NH_4)_2S$ şi se separă după schemele nr. 5, 6, 7. [6]	Clorurile de: Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K [7]
5	Soluţia 7 se concentrează, se adaugă HCl, se fierbe şi se separă sulful. Se adaugă NH_4OH şi $(NH_4)_2CO_3$. Se încălzeşte slab şi se filtrează.		$CaCO_3$ $SrCO_3$ $BaCO_3$ Precipitatul cuprinde grupa $(NH_4)_2CO_3$ şi se separă după schemele nr. 8, 9. [8]	Cloruri de: Mg, Na, K [9]
6	Soluţia [9] se precipită în mediu amoniacal cu $Ba(OH)_2$. Din soluţia [11] se elimină Ba rămas în exces după îndepărtarea Mg şi se identifică Na şi K cu reacţii specifice (v. pag. 88) NH_4^+ se caută în substanţa iniţială.			$Mg(OH)_2$ [10] | Na K [11]

In această schemă şi următoarele în prima coloană se redă tratamentul la care este supusă sarea iniţială sau soluţia. In coloana a doua sunt trecute precipitatele obţinute prin tratamentul din coloana din stânga, ar în coloana a treia sunt arătaţi componenţii soluţiilor. In schemă precipitatele sunt arătate cu caractere grase.

Scanned with OKEN Scanner

După separarea cationilor în grupele analitice de mai sus, în fiecare grupă se continuă separarea cationilor în subgrupe, până se ajunge la posibilitatea de a se identifica fiecare cation.

In descrierea metodicei analizei, se consideră cazul general, când se găsesc toţi cationii prezenţi. Este evident, că în cazul când va lipsi o parte din elemente, reacţiile corespunzătoare nu vor avea loc şi se va urma căutarea numai a elementelor, care dau reacţii pozitive. Deasemenea, în cazul când unul dintre reactivii de grupă nu formează precipitat cu soluţia de analizat, întreaga grupă este lipsă şi se trece la grupa următoare.

Incercările pentru precipitarea în grupe analitice nu se fac dela început în toată soluţia, ci se iau în eprubetă 1—2 ml din soluţie şi cu acest volum se fac încercările. Numai după ce aceste reacţii sunt pozitive, se face precipitarea în întreaga soluţie.

Mersul analizei poate fi condus în două moduri:

O metodă este separarea cationilor, în ordinea arătată mai sus, urmând ca metalele alcaline şi magneziul să se găsească în ultima soluţie. Această separare prezintă inconvenientul că prin cele patru operaţii de separare, se poate pierde o parte din alcaline, mai ales în urma spălărilor necantitative. Cum reacţiile pentru alcaline nu au sensibilitatea reacţiilor metalelor grele, de cele mai multe ori, prezenţa lor nu este semnalată cu siguranţă.

O a doua metodă constă în separarea metalelor alcaline, chiar dela început. Pentru aceasta o parte din soluţie este fiartă cu exces de hidroxid de bariu, $Ba(OH)_2$. Precipită toţi cationii şi anionii care precipită cu ionul de Ba^{2+}. Se fierbe până nu se mai degajă NH_3, care arată şi prezenţa ionului NH_4^+ în amestec. Se filtrează, iar în soluţie se îndepărtează ionul Ba^{2+} cu carbonat de amoniu adăugat în mic exces şi se fierbe; se filtrează după răcire. O parte din soluţie se evaporă pe baie, se alungă sărurile de amoniu, printr'o slabă calcinare, apoi se disolvă în apă şi se împarte în două; într'o parte se caută ionul K^+, în alta ionul Na^+.

Pentru separarea celorlalte grupe în cazul aplicării metodei a doua se întrebuinţează restul soluţiei care cuprinde şi metalele alcaline, care nu vor mai fi căutate la sfârşit.

B. GRUPA ACIDULUI CLORHIDRIC

(Pb, Hg, Ag)

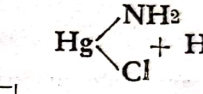
După ce încercarea în eprubetă a arătat prezenţa vreunui ion din grupa acidului clorhidric, se adaugă, la volumul întreg al soluţiei (5—15 ml), la temperatura obişnuită, acid clorhidric 2n, în porţiuni mici, agitând. Adăugarea continuă până ce precipitarea este completă. Aceasta se poate constata uşor, dacă la soluţia limpede care acoperă precipitatul, se adaugă o picătură, două, din acelaşi acid clorhidric şi se observă dacă mai precipită. Indicaţii precise se obţin, dacă se filtrează o mică porţiune, se adaugă acid clorhidric şi se urmăreşte dacă precipitarea este completă, fapt care este necesar în separarea grupelor de elemente. Dacă în soluţie se mai formează un precipitat, aceasta arată că precipitarea a fost incompletă. In acest caz, se continuă cu adăugarea acidului clorhidric. Se agită bine soluţia, pentru ca precipitatul să se aglomereze şi se filtrează pe un filtru umezit cu apă sau se centrifughează. Dacă soluţia este puţin tulbure, se filtrează din nou pe acelaşi filtru. Se spală precipitatul cu o soluţie de 1 volum HCl la 10 vo-

lume H_2O; spălarea se face numai după ce tot precipitatul a fost adus împreună cu soluţia pe filtru. Soluţia va servi la efectuarea în continuare a analizei.

a) Varianta I-a

Reacţia se conduce conform schemei 2. In această schemă ca şi în celelalte, precipitatele sunt însemnate cu caractere grase.

SCHEMA Nr. 2
pentru separarea cationilor din grupa acidului clorhidric: Pb, Ag, Hg
Varianta I-a

Componenţii precipitatului	$PbCl_2$	AgCl	Hg_2Cl_2
	[1]		[1]
Se fierbe precipitatul [1] cu apă	$Pb^{2+} + 2\,Cl^-$ r. i. [2]	AgCl [3]	Hg_2Cl_2 [3]
	Se tratează precipitatul [3] pe filtru, cu amoniac	$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ r. i. [4]	 r. i. [5]

1. Căutarea ionului plumb în precipitatul de $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, AgCl. Intreg precipitatul [1] este pus într'o capsulă, se adaugă apă şi se fierbe. Clorura de plumb trece în soluţie. Se filtrează soluţia fierbinte în care se găseşte ionul Pb^{2+}. Dacă prin răcire cristalizează repede, aceasta arată că în precipitat se găseşte mult plumb. In acest caz, se mai fierbe precipitatul cu apă şi se face o nouă filtrare.

Identificare. Soluţia fierbinte 2 se împarte în trei porţiuni, la care se adaugă H_2SO_4, K_2CrO_4 şi KI. Formarea unui precipitat alb de $PbSO_4$, galben de $PbCrO_4$, sau galben de PbI_2 indică prezenţa plumbului.

Căutarea ionului de argint şi a ionului mercuros în precipitatul de cloruri se poate efectua în două moduri: I. (v. schema 2)

2. Căutarea ionului argint şi mercur în precipitatul, de AgCl, Hg_2Cl_2. Pentru îndepărtarea completă a clorurii de plumb, se mai spală precipitatul, de 2—3 ori, cu apă fierbinte. In ultimele porţiuni de apă de spălare, se adaugă acid sulfuric, pentru a se constata completa îndepărtare a ionului Pb^{2+}. Numai după ce această îndepărtare a avut loc, se adaugă amoniac peste precipitat şi se culege soluţia care filtrează. Această soluţie amoniacală se trece din nou peste precipitatul rămas pe filtru; această trecere se repetă cu aceeaşi soluţie de amoniac, pentru a se obţine soluţii concentrate.

Identificare. La soluţia amoniacală [4] se adaugă acid azotic în exces; apariţia unui precipitat brânzos, alb, indică prezenţa argintului. Când se obţine o slabă tulbureală, este o indicaţie că argintul se găseşte numai în urme.

Identificare. Când rezidiul [5] rămas pe filtru, s'a colorat în negru, la adăugarea amoniacului, aceasta arată, neîndoios, prezenţa ionului Hg_2^{2+}. Reacţia de separare serveşte şi la identificarea ionului mercuros.

Scanned with OKEN Scanner

b) Varianta a II-a

Identificarea ionului Hg_2^{2+} şi Ag^+ se poate face şi conform schemei 3.

SCHEMA Nr. 3
pentru separarea cationilor din grupa acidului clorhidric: Pb, Ag Hg
Varianta II-a

Componenţii precipitatului	$PbCl_2$	Hg_2Cl_2	$AgCl$
	[1]		[1]
Se fierbe precipitatul [1] cu apă	[2] $Pb^{2+} + 2Cl^-$ r. i.	[3] Hg_2Cl_2	$AgCl$ [3]
Se fierbe precipitatul [3] cu HNO_3 conc. sau apă de Br_2 sat.		[4] $Hg^{2+} + 2NO_3^-$ $Hg^{2+} + 2Br^-$ r. i.	$AgCl$ [5]
		Se disolvă precipitatul [5] pe filtru cu NH_4OH în exces	[6] $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ r. i.

1. Căutarea ionului de mercur, în precipitatul [3] de AgCl, Hg_2Cl_2. Separarea aceasta se bazează pe solubilizarea Hg_2Cl_2, la fierberea precipitatului de Hg_2Cl_2 şi AgCl, cu acid azotic concentrat, sau apă de brom saturată. In acest caz ionul mercuros, se oxidează la ion mercuric, iar precipitatul de Hg_2Cl_2 se disolvă, trecând în soluţie sub formă de $Hg(NO_3)_2$ sau $HgBr_2$, în timp ce AgCl, rămâne nealterată. Această separaţie se execută, punându-se precipitatul de AgCl şi Hg_2Cl_2 într'o capsulă în care se adaugă acid azotic concentrat sau apă de brom şi se fierbe. Se filtrează precipitatul rămas nedisolvat şi se spală cu apă fierbinte.

Identificare. Soluţia obţinută se concentrează la un volum mic, concentrarea fiind necesară mai ales pentru îndepărtarea bromului, când oxidarea se face cu apă de brom. La soluţia concentrată se adaugă câteva picături de $SnCl_2$. Formarea unui precipitat alb la început (Hg_2Br_2) care se înnegreşte apoi (Hg), arată prezenţa mercurului.

2. Căutarea ionului de argint în precipitatul [5] de AgCl. Peste precipitatul [5] rămas pe filtru, se adaugă amoniac concentrat şi soluţia se colectează, apoi se trece de 2—3 ori peste precipitat.

Identificare. La soluţia amoniacală [6], se adaugă acid azotic; se precipită clorura de argint, AgCl, brânzoasă.

3. Anomalii în grupa HCl. In unele cazuri de analiză se poate întâmpla ca acidul clorhidric adăugat să formeze şi alte precipitate decât clorurile menţionate anterior şi anume:

Stibiaţii şi arseniţii solubili, separă cu acidul clorhidric diluat, acidul stibic, respectiv acidul arsenios.

— Cianurile complexe de argint solubile, aflate în soluţie, precipită cu acidul clorhidric combinaţia greu solubilă AgCN.

Aceste precipitate (excepţie AgCN) se disolvă la adăugarea unui exces de acid clorhidric. Pentru aceasta se recomandă ca, la apariţia precipitatului să se adauge un exces de acid şi să se încerce disolvarea precipitatului obţinut

(încercare în eprubetă). Când se adaugă un exces prea mare de HCl, trebue să se ţină seamă de el, la separarea grupelor următoare şi să se caute în aceste grupe şi elementele din grupa HCl, care ar fi putut să se disolve în prezenţa excesului mare de acid.

— Separarea de sulf, determinată de acid clorhidric, are loc din $(NH_4)_2S$, polisulfuri alcaline, tiosulfaţi.

— Separarea de sulfuri de As, Sb, Sn are loc din sulfosări.

— Acidul boric, se separă din boraţi.

— Acidul silicic, wolframic, molibdenic, niobic, se separă din silicaţi, respectiv wolframaţi, molibdaţi, niobaţi, sub formă de precipitate albe, respectiv galbene, care se disolvă în hidroxizi alcalini şi în NH_4OH.

Toate aceste separări îngreuiază separarea în grupă. Cum însă analiza preliminară indică prezenţa acestor combinaţii, trebue să se ţină seama de existenţa lor, la precipitarea cu acid clorhidric.

C. GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT

Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn

Dacă porţiunea din filtratul dela grupa acidului clorhidric sau din soluţia iniţială nu a format niciun precipitat, cu acidul clorhidric, este tratată cu o soluţie de hidrogen sulfurat, sau se trece hidrogen sulfurat gaz şi se observă schimbările care au loc. In cazul când se produce o reacţie vizibilă, se procedează la precipitarea cu hidrogen sulfurat a întregii soluţii.

Cum elementele din aceasta grupă nu precipită toate instantaneu, mai ales când sunt în urme, o simplă trecere la rece de hidrogen sulfurat în soluţie, nu este, în toate cazurile suficientă, astfel, încât precipitarea cu hidrogen sulfurat trebue efectuată în condiţii speciale.

Separarea elementelor din această grupă se face conform schemei 4.

a) Condiţii de precipitare cu hidrogen sulfurat

Soluţia de analizat [1] se pune într'un flacon conic de circa 20 ml şi se încălzeşte la 60°...70°C, dar nu se fierbe. Incălzirea favorizează aglomerarea precipitatelor. Flaconul conic este înzestrat cu un dop care închide bine şi care este străbătut de două tuburi îndoite în unghi drept; prin unul se face legătura cu aparatul Kipp, iar al doilea este un tub de siguranţă cu un cauciuc şi o clemă pentru a fi închis la nevoie.

Când se efectuează precipitarea, se trece curentul de H_2S nu prea puternic, lăsându-se clema dela tubul de siguranţă puţin deschisă, pentru a se permite aerului să iasă din aparat. Curentul de gaz se reglează astfel, încât să corespundă consumului şi disolvării hidrogenului sulfurat şi numai foarte puţin să iasă în afară deoarece el este un gaz toxic, periculos dacă este respirat în cantităţi mari. Precipitarea se poate considera terminată, când lichidul de deasupra precipitatului este limpede. Atunci se închide clema dela tub şi robinetul dela aparatul de hidrogen sulfurat; se agită soluţia şi se mai lasă în repaus pentru a se termina precipitarea. După câteva minute, se diluează cu un volum dublu de apă şi la 60°...70°C, se saturează din nou, în aceleaşi condiţii, cu hidrogen sulfurat până la răcire.

Trecerea unui timp mai îndelungat a hidrogenului sulfurat este necesară pentru precipitarea unor sulfuri care nu precipită instantaneu; astfel sunt:

SCHEMA Nr. 4
pentru separarea cationilor din grupa S_2H: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn

Componenții soluției	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	As^{+3}, As^{+5}	Sb^{3+}, Sb^{5+}	Sn^{2+}, Sn^{4+}	
	1							1	
Se tratează soluția 1 cu HCl și se trece H_2S	HgS	PbS	Bi_2S_3	CdS	CuS	As_2S_5, As_2S_3	Sb_2S_5, Sb_2S_3	SnS, SnS_2	
	2							2	
Precipitatul 2 se încălzește slab cu $(NH_4)S_2$	HgS	PbS	Bi_2S_2	CdS	CuS	AsS_4^{-3}	SbS_4^{3-}	SnS^{2-}	
	3					4		4	
Se încălzește slab precipitatul 3 cu HNO_3 d = 1,2	HgS r. i.	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Metoda I *)			Se tratează soluția 4 cu $CH_3 \cdot COOH$
	5	6			6	As_2S_5 r. i. 7	Sb_2S_5	SnS_2 7	
Se adaugă H_2SO_4 la soluția	6	$PbSO_4$ 8 r. i.	Bi^{3+} 9	Cd^{2+}	Cu^{2+} 9	$As_2S_5 + S$ 10 r. i.	Sb^{3+} 11	Sn^{4+} 11	Precipitatul 7 se fierbe cu HCl 1:1
Se adaugă NH_4OH la soluția	9	$Bi(OH)_3$ 20 r. i.	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ 21	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 21			Sb_2S_3 12 r. i.	Sn^{4+} r. i. 13	Se tratează soluția 11 cu $C_2O_4(NH_4)_2$ trecând H_2S
Se adaugă KCN la soluția 21		$[Cd(CN)_4]^{2-}$ 22	$[Cu(CN)_4]^{3-}$ 22			Metoda II			
Se barbotează H_2S în soluția 22		CdS 23 r. i.	$[Cu(CN)_4]^{3-}$ 24 r. i.			As_2S_5 14	Sb_2S_5	SnS_2 14	Componenții precipitatului
						AsS_4^{3-} 15 r. i.	Sb_2S_5 16	SnS_2 16	Se scutură precipitatul 14 cu $(NH_4)CO_3$
							Sb^{3+} 17	Sn^{4+} 17	Precipitatul 16 se fierbe cu HCl conc.
							Sb 18 r. i.	Sn^{2+} 19	Se reduce în soluția 17 cu Zn

*) In caz când disolvarea se face cu NaOH, în soluție se obțin următoarele combinații: AsO_2^-, $AsS_3H_2^-$, $AsS_4H_2^-$, $AsO_3SH_2^-$, $SbOS^-$, SbS_2^-, SbS_4^{3-}, $SbO_2S_2^{3-}$

Scanned with OKEN Scanner

sulfurile de: Pb, Hg, Cd şi Sn, mai ales când acestea se găsesc în urme. De-asemenea este nevoie de un timp mai îndelungat pentru a se separa As_2S_5.

Afară de timp, al doilea factor care condiţionează precipitarea sulfurilor este cantitatea de acid clorhidric adăugat. O cantitate prea mare de acid, determină trecerea în soluţie a sulfurilor din această grupă, care sunt ceva mai solubile, cum sunt: PbS, CdS şi SnS, ale căror elemente vor fi găsite fals în grupa următoare.

Dacă se adaugă o cantitate insuficientă de acid, pot precipita sulfurile din grupa următoare, şi în special ZnS. Pentru a se evita aceste erori, se recomandă ca pentru 10 ml de soluţie să se adauge 2 ml HCl diluat.

Pentru cazul special în care este necesară precipitarea rapidă a As_2S_5, se adaugă un exces de HCl concentrat, se trece H_2S, iar după precipitare, se diluează şi se continuă cu precipitarea pentru restul elementelor.

Separarea de sulf. In multe cazuri, la saturarea soluţiilor acide cu H_2S, se separă sulf. Aceasta are loc ori de câte ori se găsesc în soluţie oxidanţi, care oxidează anionul S^{2-}, la S elementar. In unele cazuri, are loc şi o schimbare a culorii: separarea de sulf, cu trecerea culorii dela roşietic portocaliu la verde, arată prezenţa de $[Cr_2O_7]^{2-}$; separarea de sulf, cu trecerea culorii dela violet la incolor, indică prezenţa ionului $[MnO_4]^-$; separarea de sulf şi trecerea culorii dela galben la incolor indică prezenţa ionului Fe^{3+}.

Restul oxidanţilor ca azotaţi, cloraţi, iodaţi, etc. separă sulf, fără schimbare de culoare.

Separarea sulfului poate produce confuzie cu unele precipitate de sulfuri colorate deschis, mai ales când elementele se găsesc în cantităţi mici. Pentru a se preciza dacă precipitatul este sulf, sau sulfuri, se filtrează; deobicei, sulful trece, multă vreme lăptos. Se usucă precipitatul şi se încearcă disolvarea în sulfură de carbon; se disolvă numai sulful, pe când sulfurile rămân insolubile. Sau se calcinează slab precipitatul uscat. Sulful arde. Rezidiul rămas se disolvă în acid clorhidric diluat şi apă şi se reprecipită cu hidrogen sulfurat.

Ţinându-se seama de condiţiile cerute, pentru o bună precipitare, în grupa cu hidrogen sulfurat, la 10 ml din soluţia iniţială sau în soluţia filtrată după separarea clorurilor se adaugă 2 ml de HCl 2n şi se efectuează precipitarea cu hidrogen sulfurat. Formarea unui precipitat dovedeşte prezenţa cel puţin a unui element din grupă. Când se găsesc toate elementele prezente, precipitatul este format din următoarele sulfuri:

HgS,	PbS,	Bi_2S_3,	CuS,	CdS,	As_2S_3
negru	negru	brun	negru	galben	galben

As_2S_5,	Sb_2S_5,	Sb_2S_3,	SnS,	SnS_2
galben	portocaliu	portocaliu	brun murdar	galben

Aceste sulfuri se pot separa uşor în două subgrupe, datorită proprietăţilor de a se comporta diferit, faţă de polisulfura de amoniu şi faţă de hidroxizii alcalini.

Sulfurile de As, Sb şi Sn au şi caracter de sulfoacizi; astfel ele se disolvă în mediu alcalin formând sulfosăruri solubile. Aceste trei elemente alcătuesc subgrupa staniului; restul elementelor: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd au sulfurile insolubile în solvenţii indicaţi mai sus şi alcătuesc subgrupa cuprului. Grupa staniului se mai numeşte grupa elementelor care formează sulfoacizi, iar grupa cuprului se mai numeşte grupa elementelor care au sulfuri cu caracter bazic.

Scanned with OKEN Scanner

b) Separarea elementelor din grupa staniului de cele din grupa cuprului

O porţiune mică din precipitatul [2] (schema nr. 4) al sulfurilor este pusă într'o eprubetă; se adaugă 0,5—1 ml dintr'o soluţie de hidroxid ds sodiu 2n şi se încălzeşte. Dacă precipitatul se disolvă integral, el a fost format numai din sulfoacizi. Dacă mai rămâne un rest, atunci soluţia se filtrează adăugându-se câteva picături de acid clorhidric. Apariţia unui precipitat în soluţie indică prezenţa sulfoacizilor.

Numai în acest caz, se pune tot precipitatul [2] al sulfurilor într'o capsulă, se adaugă 2—5 ml de hidroxid de sodiu 2n, se agită cu o baghetă, se încălzeşte câteva minute fără să fiarbă. Separarea este complectă printr'o simplă disolvare. Precipitatul se spală cu apă fierbinte.

In multe cazuri, datorită unui exces de sulf prezent, se formează sulfură de sodiu care disolvă o parte din sulfura mercurică, HgS. Pentru a se constata această disolvare, se adaugă la soluţia sulfosărurilor puţină clorură de amoniu care determină precipitarea HgS din combinaţia $[HgS_2]^{2-}$, care a luat naştere, în modul următor:

$$HgS + S^{2-} \rightleftarrows [HgS_2]^{2-}$$

Se mai poate întâmpla ca nu toată sulfura stanoasă, SnS, să se fi disolvat în NaOH şi să rămână urme în sulfurile din grupa cuprului.

După ce s'a efectuat proba pentru mercur în soluţia sulfosărurilor, în caz afirmativ se tratează cu clorură de amoniu în porţiuni mici, se scutură bine şi sulfura mercurică HgS aglomerată se separă.

In urmă, soluţia sulfosărurilor [4] (schema nr. 4) se acidulează cu CH_3COOH sau cu HCl diluat, se agită bine pentru a se favoriza aglomerarea precipitatului format din:

$$As_2S_3,\ As_2S_5,\ Sb_2S_3,\ Sb_2S_5,\ SnS,\ SnS_2$$

Se spală precipitatul cu apă care conţine 1% clorură de amoniu.

Reacţiile de diferenţiere ale elementelor din această subgrupă sunt cuprinse în tabela 29.

Căutarea ionilor de As, Sb şi Sn, se poate face în două moduri; ca în schema 4.

Metoda I de identificare a elementelor din grupa staniului.

1. Căutarea ionului de arsen, în precipitatul [7] al sulfurilor de As, Sb, Sn. Precipitatul [7] al sulfurilor se pune într'o capsulă şi se fierbe cu acid clorhidric concentrat 1:1 până nu se mai simte miros de hidrogen sulfurat. Dacă rămâne un rest insolubil, acesta este format din sulfură de arsen şi sulf. Se spală precipitatul cu apă acidulată cu acid clorhidric.

Identificare. Precipitatul [10] se pune într'o capsulă, se adaugă HNO_3 concentrat şi se fierbe. Ionul de acid arsenic obţinut $[AsO_4]^3$ se poate pune uşor în evidenţă, adăugându-se mixtură magneziană; se formează un precipitat cristalin: arseniatul amoniaco-magnezian.

Se poate utiliza şi reacţia Bettendorf, după ce, în prealabil, s'a eliminat tot hidrogenul sulfurat, prin evaporări repetate cu acid clorhidric.

Tabela 29

Reacţiile de diferenţiere a elementelor uzuale din grupa hidrogenului sulfurat (subgrupa staniului)

Reactiv / Ionii	As^{3+}	As^{5+}	Sb^{3+}	Sb^{5+}	Sn^{3+}	Sn^{4+}
H_2S	As_2S_3 galben solubil în $(NH_4)_2CO_3$	As_2S_3 galben în soluţie slab acidă As_2S_5 galben în soluţie foarte acidă, iar precipitarea repede la rece Solubil în $(NH_4)_2CO_3$	Sb_2S_5 roş-portocaliu solubil în HCl	Sb_2S_5 roş-portocaliu insolubil în $(NH_4)_2CO_3$	SnS brun-murdar insolubil în $(NH_4)_2CO_3$	SnS_2 galben insolubil în $(NH_4)_2CO_3$
$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 galben	Ag_3AsO_4 roş-cărămiziu (ionul AsO_4^{3-})	—	—	—	—
$(NH_4)_2MoO_4$	—	$[As(Mo_2O_7)_6](H_4N)_3H_4$ galben	—	—	—	—
Soluţie de iod	decolorează soluţia şi o oxidează la arsenic	—	—	—	—	—
KJ	—	separă iod în mediu acid	nu pune iod în libertate	se reduce la ion stibios separă iod	—	—
$MgSO_4$	—	NH_4MgAsO_4	—	—	—	—
$SnCl_2$	As negru	—	—	—	—	—
$HgCl_2$	—	—	—	—	$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ alb negru	—

Scanned with OKEN Scanner

2. *Căutarea ionului de stibiu alături de staniu, în soluţia clorhidrică* [11] Soluţia rămasă după disolvarea în acid clorhidric a sulfurii de stibiu şi de staniu, este tratată cu oxalat de amoniu: pentru 0,1 g precipitat de sulfuri iniţiale se adaugă, circa 30 ml de soluţie de oxalat de amoniu saturată. Se fierbe şi se trece un curent de hidrogen sulfurat. Apariţia unui precipitat portocaliu de sulfură de stibiu [12] indică prezenţa stibiului, deoarece sulfura de staniu nu se formează în aceste condiţii.

Identificare. Se disolvă sulfura de stibiu şi se fac reacţiile specifice.

3. Căutarea ionului de staniu, în soluţia [13] *după separarea sulfurii de stibiu.* Se filtrează precipitatul de sulfură de stibiu; soluţiei i se adaugă amoniac până la reacţie alcalină, aceasta determină descompunerea complexului oxalic; se adaugă apoi câteva picături de sulfură de sodiu şi apoi picătură cu picătură acid clorhidric diluat. Apariţia unui precipitat galben de sulfură de staniu, SnS_2, arată prezenţa staniului.

Identificare. Soluţiei acide i se adaugă o picătură, două de clorură mercurică, $HgCl_2$. Un precipitat alb indică prezenţa staniului în amestec.

Metoda a II-a de identificare a elementelor din grupa staniului

1. Căutarea ionului de arsen, în precipitatul [14] *al sulfurilor de* As, Sb şi Sn. Se scutură precipitatul sulfurilor [14] timp de 5—10 min, cu o soluţie proaspătă de carbonat de amoniu şi se filtrează precipitatul rămas nedisolvat.

La soluţia [15] se adaugă acid acetic sau acid clorhidric diluat; reapariţia unui precipitat galben indică prezenţa arsenului în amestec.

Identificare. Se reia precipitatul galben de As_2S_5, se disolvă în acid clorhidric concentrat cu 1—2 picături HNO_3 concentrat şi se execută reacţia Bettendorf.

2. Căutarea ionului de stibiu în precipitatul [16] *al sulfurilor de* Sb şi Sn. Precipitatul rămas dela disolvarea sulfurilor de arsen în carbonat de amoniu este pus într'o capsulă; se adaugă acid clorhidric concentrat şi se fierbe până la un volum mic astfel, încât excesul de acid să fie îndepărtat. Se diluează soluţia [17] cu puţină apă şi se introduc câteva cuie de fer alb, sau granule de zinc. Prin reacţia de reducere, se separă un precipitat [18] de stibiu metalic, negru, care se depune aderent pe fier, sau rămâne în soluţie ca fluturi negri.

Identificare. Se disolvă stibiul metalic în amestecul $3HCl + 1HNO_3$, se evaporă la uscare, se reia cu acid clorhidric, se diluează puţin şi se trece un curent de hidrogen sulfurat. Formarea unui precipitat roşu-portocaliu indică prezenţa stibiului.

3. Căutarea ionului de staniu, în soluţia [19], *după separarea stibiului.* In soluţia [1+], se continuă reducerea stibiului un timp mai îndelungat, după care se filtrează.

Identificarea se face ca pentru metoda I-a, sau cu clorură mercurică.

c) Separarea grupei, staniului de a cuprului cu polisulfură de amoniu

A doua metodă de separare a elementelor grupei staniului de cele ale grupei cuprului se bazează pe disolvarea diferită a sulfurilor în polisulfură de amoniu.

Metoda aceasta, în comparaţie cu metoda precedentă oferă avantajul de a nu mai disolva urme de sulfură de mercur şi de a disolva complect sulfura de

Scanned with OKEN Scanner

staniu. Ea prezintă însă un mare dezavantaj: separă o cantitate de sulf, odată cu reprecipitarea sulfurilor din sulfosărurile solubile. Datorită acestui inconvenient, trebue evitată întrebuinţarea unui exces prea mare de polisulfură de amoniu $(NH_4)_2S_2$.

Pentru a se efectua separarea sulfoacizilor de sulfobaze, prin această metodă, precipitatul obţinut la tratarea cu hidrogen sulfurat este pus într'o capsulă şi fiert cu un foarte mic exces de $(NH_4)_2S_2$, după ce, în prealabil a fost spălat cu apă care conţine acid clorhidric şi saturată cu hidrogen sulfurat. Capsula se încălzeşte, agitând cu o baghetă, apoi se filtrează sulfurile insolubile, se spală cu apă cu $(NH_4)_2S_2$. In soluţia galbenă, se găsesc sulfosărurile de As, Sb, Sn; identificarea acestor elemente se face ca mai jos.

Căutarea elementelor din precipitatul [3] *al sulfurilor grupei cuprului.*

HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS

In această grupă se mai găseşte plumb din grupa I-a care datorită solubilităţii clorurii de plumb, trece în soluţie şi apoi precipită ca sulfură.

Reacţiile de diferenţiere ale elementelor din această subgrupă sunt cuprinse în tabela 30.

1. Căutarea ionului mercuric în precipitatul [3] *al sulfurilor* de Hg, Pb, Bi, Cu, Cd.

Se pune precipitatul într'o capsulă; se adaugă un amestec de părţi egale de acid azotic concentrat şi apă astfel încât precipitatul să fie acoperit de lichid. Se încălzeşte slab şi se filtrează la cald.

Dacă precipitarea cu hidrogen sulfurat a fost condusă un timp prea scurt, s'a format o clorosulfură, $Cl_2Hg_3S_2$, care se disolvă în acid azotic. Deaceea trebue să se observe ca atunci când prin probele preliminare s'a constatat prezenţa mercurului, să se treacă hidrogen sulfurat un timp mai îndelungat, observându-se şi înnegrirea precipitatului cu timpul. In felul acesta, mercurul se găseşte sub formă de sulfură mercurică, HgS; aceasta nu se disolvă în acidul azotic întrebuinţat la separare.

Rezidiul de sulfură mercurică [5] se pune într'o capsulă, se adaugă câteva picături din amestecul $3HCl + 1HNO_3$, se evaporă la uscare şi se disolvă în puţină apă.

I d e n t i f i c a r e: — Intr'o porţiune din soluţie, se adaugă câteva picături de acid clorhidric şi apoi 0,5 ml soluţie de clorură stanoasă, $SnCl_2$. Formarea unui precipitat alb de clorură mercuroasă, Hg_2Cl_2, care se reduce, mai departe, la mercur negru, arată prezenţa ionului de mercur în amestec.

— Intr'o altă porţiune din soluţie, se adaugă puţin acid clorhidric şi se introduce o lamă de cupru curăţită. Lama se acoperă cu o pătură albă cenuşie, metalică, de mercur, deoarece cuprul, metal mai puţin nobil, se oxidează în prezenţa ionilor mercurici din soluţie, deplasându-l din soluţie:

$$Hg^{2+} + Cu \rightarrow Hg + Cu^{2+}$$

2. — Căutarea ionului de Pb în soluţia [6] *de azotaţi de Pb, Bi, Cu, Cd.* Soluţia azotică obţinută după separarea sulfurii mercurice este concentrată la un volum mic şi se adaugă acid sulfuric diluat; dacă nu se formează un precipitat imediat, se lasă să se răcească şi se adaugă un volum egal de alcool. Un precipitat alb de $PbSO_4$ indică prezenţa plumbului; precipitatul se filtrează.

I d e n t i f i c a r e: precipitatul [8] filtrat, se disolvă într'o soluţie concentrată amoniacală de acetat de amoniu. La soluţia clară obţinută, se adaugă cromat alcalin. Formarea unui precipitat galben, indică prezenţa plumbului în amestec.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 30

Reacțiile de diferențiere a elementelor uzuale din grupa hidrogenului sulfurat (subgrupa cuprului)

Reactiv	Ag^+	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
H_2S	Ag_2S negru	$HgS + Hg$ negru	HgS negru solubil în Na_2S	PbS negru	Bi_2S_3 brun	CuS negru puțin solubil în $(NH_4)_2Sx$	CdS galben
$NaOH$	Ag_2O negru-brun	Hg_2O negru	HgO galben	$Pb(OH)_2$ alb în exces PbO_2^{2-}	Sare bazică albă în exces $Bi(OH)_3$ alb	la rece $Cu(OH)_2$ albastru la cald CuO negru	$Cd(OH)_2$ alb
NH_4OH	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Hg\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix}$ alb + Hg negru	$Hg\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix}$ alb	$PbCl_2$ alb		sare bazică verde în exces $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ albastru	în exces $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$
HCl	$AgCl$ alb	Hg_2Cl_2 alb	Hg^{2+}	$PbCl_2$ alb	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
KJ în exces	AgJ galben	Hg_2J_2 verde $[HgJ_4]^{2-}$ + Hg negru	HgJ_2 roșu $[HgJ_4]^{2-}$	PbJ_2 galben $[PbJ_4]^{2-}$	BiJ_3 negru $[BiJ_4]^-$ portocaliu	$CuJ + J_2$ alb-gălbui	$[CdJ_4]^{2-}$
KCN	$[Ag(CN)_2]^-$	$Hg(CN)_2 + Hg$ negru	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$Pb(CN)_2$ alb	$Bi(OH)_3$ alb	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow CdS$ galben

Scanned with OKEN Scanner

3. — Căutarea ionului de bismut, în soluţia [9] *de sulfaţi de Bi, Cu, Cd.* La soluţia separată după filtrarea sulfatului de plumb se adaugă amoniac, până la reacţie alcalină. Se formează un precipitat alb de $Bi(OH)_3$. Precipitatul se filtrează şi se spală cu apă amoniacală.

Identificare: se introduce precipitatul [20] într'o capsulă şi se adaugă, peste el, o soluţie clară de stanit alcalin $K_2[Sn(OH)_4]$. Precipitatul se înnegreşte, în urma reducerii cationului Bi^{3+}, la Bi metalic.

4. — Căutarea ionului de cupru, în soluţia amoniacală [2] de Cu, Cd. După filtrarea $Bi(OH)_3$ soluţia cuprinde două combinaţii solubile şi anume:

$$\underbrace{[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}}; \quad \underbrace{[Cd(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-}}$$

Culoarea albastră indică prezenţa cuprului.

Identificare: Unei mici porţiuni din soluţia albastră se adaugă acid acetic până la dispariţia culorii şi apoi fericianură de potasiu. Obţinerea unui precipitat roşu brun de fericianură de cupru indică prezenţa cuprului în amestec.

5. — Căutarea ionului de cadmiu, în soluţia amoniacală [21] *albastră alături de Cu.* La soluţia albastră se adaugă cianură de potasiu până la decolorare. Astfel sulfatul tetramoniacocupric se transformă în tetracianocuproatul de potasiu, solubil:

$$\underbrace{3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}}$$

Deasemenea sulfatul hexamoniacocadmic a trecut în tetracianocadmiatul de potasiu. Aceste două combinaţii complexe se găsesc în soluţia [2], dar stabilitatea lor este diferită. Astfel complexul cupros este mai stabil decât cel de cadmiu.

Identificare: în soluţia [22] se trece un curent de hidrogen sulfurat. Se separă un precipitat galben [23] foarte caracteristic, de sulfură de cadmiu. Evident, în absenţa cadmiului, soluţia continuă să rămână limpede, la trecerea H_2S.

Dacă precipitatul obţinut cu hidrogen sulfurat este de o culoare închisă, aceasta înseamnă că separarea în grupă a ionilor de Hg, Pb, Bi nu a fost bine condusă şi atunci, ea se repetă. Pentru a se arăta prezenţa sulfurii de cadmiu în amestecul de sulfuri, (în acest caz) se ia precipitatul, se disolvă în acid sulfuric, se diluează mult cu apă şi se trece hidrogen sulfurat prin soluţia caldă. Se obţine, astfel, un precipitat galben curat, care indică neîndoios prezenţa cadmiului.

d) Recunoaşterea gradului de oxidare al elementelor din grupa hidrogenului sulfurat

In grupa acidului clorhidric şi a hidrogenului sulfurat, câteva elemente pot exista în două grade de oxidare şi anume:

Mercurul	ca	Hg_2^{2+}	sau	Hg^{2+}
Staniul	ca	Sn^{2+}	sau	Sn^{4+}
Arsenul	ca	As^{3+}	sau	As^{5+}
Stibiul	ca	Sb^{3+}	sau	Sb^{5+}

Forma exactă de oxidare a elementelor de mai sus, aşa cum se găseşte în substanţa de analizat, se poate constata în cazul când substanţa nu s'a disolvat într'un mediu oxidant.

Scanned with OKEN Scanner

Deobicei, se iau probe din substanţa primitivă şi se încearcă, după cum urmează:

1. Mercurul în forma mercuroasă. Se disolvă o parte din amestec în puţin acid azotic, la rece apoi se adugă amoniac; formarea unui precipitat negru arată prezenţa ionului mercuros.

2. Mercurul în forma mercurică. Se disolvă o parte din amestec în acid clorhidric apoi se adaugă la soluţie, clorură stanoasă, cu precauţie, şi se observă formarea unui precipitat alb, de clorură mercuroasă, Hg_2Cl_2, care numai în urmă se înnegreşte. Observarea fazei intermediare de reducere (Hg_2Cl_2) indică prezenţa ionului mercuric.

3. Staniul în forma stanoasă. Se disolvă o parte din amestec în acid clorhidric şi se adaugă clorură mercurică. Formarea unui precipitat alb de clorură mercuroasă, (Hg_2Cl_2), apoi negru datorită mercurului arată prezenţa ionului stanos.

4. Staniul în forma stanică. In cazul când analizându-se sulfurile obţinute cu hidrogen sulfurat, se găseşte staniu, iar reacţia de mai sus este negativă, înseamnă că Sn în amestec este sub forma tetravalentă.

5. Arsenul în formă arsenioasă. In extractul de carbonat de sodiu preparat pentru căutarea anionilor, se neutralizează excesul de carbonat cu acid azotic; se adaugă azotat de argint apoi, cu multă precauţie, se adaugă amoniac. Formarea unui inel galben de Ag_3AsO_3 dovedeşte prezenţa ionului arsenios.

6. Arsenul în forma arsenică. Aceeaşi soluţie pentru căutarea anionilor se acidulează cu puţin acid sulfuric şi se adaugă iodură de potasiu. Separarea de iod indică prezenţa ionilor arsenici.

7. Stibiul în forma stibioasă. La soluţia pentru căutarea anionilor se adaugă acid azotic, până la reacţie slab acidă, apoi azotat de argint şi amoniac. Un precipitat negru de argint indică prezenţa ionului stibios.

8. Stibiul în formă stibică. Aceeaşi soluţie se neutralizează cu acid sulfuric şi se adaugă iodură de potasiu. Separarea de iod arată prezenţa stibiului pentavalent.

D. GRUPA SULFURII DE AMONIU

Co, Ni, Fe, Cr, Mn, U, Al, Zn

a) Pregătirea soluţiei pentru precipitare

Elementele din această grupă precipită cu ionul sulf în mediu neutru sau alcalin. Reactivul de grupă este sulfura de amoniu, $(NH_4)_2S$, iar precipitarea se face în prezenţă de amoniac. Hidrogenul sulfurat nu precipită în mediu acid niciunul dintre elementele acestei grupe*), dar reacţionează cu combinaţiile în care ele intră cu valenţă superioară, reducând ionul într'o formă inferioară de valenţă. Astfel $FeCl_3$ este redusă la $FeCl_2$; $K_2Cr_2O_7$ este redus la $CrCl_3$; $KMnO_4$ este redus la $MnCl_2$, etc.

O parte dintre elementele acestei grupe, precipită ca sulfuri şi anume: CoS, NiS, FeS, MnS, UO_2S şi ZnS, iar altele precipită ca hidroxizi, în urma hidrolizei sulfurilor în mediu apos şi anume: $Al(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$.

*) In soluţie acetică precipită ZnS.

Reacţiile de diferenţiere ale elementelor din această grupă sunt cuprinse în tabela 31.

Evident, în soluţie, alături de elementele din această grupă, se găsesc şi celelalte elemente, care nu împiedică, întru nimic, precipitarea cu sulfură de amoniu. Ceeace însă complică precipitarea, este prezenţa acidului fosforic şi a acizilor organici. Cum precipitarea se efectuează în mediu alcalin, acidul fosforic şi acizii organici precipită sărurile respective cu elementele din grupa IV şi a magneziului aflate în soluţie. Unii din acizii organici formează complecşi stabili cu Al, Cr, etc., ioni cari nu mai precipită cu reactivul de grupă. Deacecea, aceşti acizi trebue separaţi înainte de precipitarea cu sulfură de amoniu. Probele preliminare au arătat prezenţa acidului fosforic şi a substanţelor organice. Totuşi, se execută o nouă probă pentru a se constata prezenţa sau absenţa acidului fosforic, înainte de a se face precipitarea cu sulfură.

Câţiva ml din soluţia rămasă după precipitarea cu hidrogen sulfurat sunt concentraţi la un volum mic, (1 ml) pentru complecta îndepărtare a hidrogenului sulfurat. Se adaugă acid azotic concentrat (1 ml) şi apoi molibdat de amoniu $(NH_4)_2MoO_4$ (5—10 pic.). Formarea unui precipitat galben, cristalin, la cald, arată prezenţa acidului fosforic. Tot în această soluţie (în care fierul s'a oxidat cu acid azotic) se adaugă sulfocianura de potasiu, KSCN, pentru a se constata prezenţa fierului în amestec, care este indicată prin formarea unei colorаţii roşii.

Intr'o altă probă, se caută acidul oxalic, deoarece proba preliminară în tub închis nu este suficientă. In acest scop, o porţiune din filtratul dela precipitarea elementelor cu hidrogen sulfurat sau din soluţia iniţială este tratată cu o soluţie concentrată de carbonat de sodiu, fierbând 5 min. Se filtrează precipitatul de carbonaţi, în soluţie se adaugă acid acetic în mic exces, până la reacţie acidă şi apoi clorura de calciu. Formarea unui precipitat cristalin de oxalat de calciu C_2O_4Ca indică prezenţa acidului oxalic în amestec.

1. Separarea acidului fosforic. Dacă proba de mai sus a arătat prezenţa acidului fosforic, se procedează la separarea cantitativă a acidului fosforic din soluţie, după una dintre metodele date mai jos:

Separarea cu staniu metalic. Soluţia obţinută după filtrarea sulfurilor dela H_2S, se evaporă la uscare într'o capsulă de porţelan în prezenţă de acid azotic. Se repetă această operaţie de două ori, adăugându-se noi porţiuni de acid azotic şi apă şi se evaporă la uscare, pentru îndepărtarea urmelor ionilor de clor. In urmă, se adaugă circa 0,5 g staniu, foaie sau granule, şi câţiva ml acid azotic concentrat. Se evaporă din nou pe baie la uscare. Prin această operaţie s'a format acid metastanic, care absoarbe tot acidul fosforic. Precipitatul se reia cu puţină apă şi acid azotic; se lasă să stea 12 ore şi se filtrează rezidiul. Pentru a se verifica dacă separarea a fost cantitativă, se adaugă separat la o picătură din soluţie o picătură de molibdat de amoniu. Dacă nu se formează un precipitat, înseamnă că în soluţie nu se mai găsesc ioni fosforici.

Separarea cu azotat de bismut, $Bi(NO_3)_3$. Filtratul dela grupa hidrogenului sulfurat se fierbe pentru îndepărtrrea hidrogenului sulfurat. Intr'o porţiune se caută acidul fosforic cu molibdat de amoniu. Dacă în soluţie se găseşte acid fosforic, acesta se îndepărtează astfel: soluţia liberă de hidrogen sulfurat (după fierbere) se tratează cu amoniac concentrat în picături până la apariţia unui precipitat. Soluţia se limpezeşte prin adăugarea de acid azotic concentrat (1—2 pic.). După limpezire se tratează soluţia cu o soluţie azotică de — $Bi(NO_3)_3$, 10%. Se formează un precipitat de fosfat de bismut, $BiPO_4$. Se controlează dacă precipitarea este totală. Se centrifughează, iar soluţia obţinută se tratează cu hidrogen sulfurat pentru îndepărtarea

VI—4—15

Scanned with OKEN Scanner

Reactiv	Zn^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
$(NH_4)_2S$	ZnS alb	$Al(OH)_3$ alb	FeS negru	Fe_2S_3 negru
NaOH în exces			$Fe(OH)_2$ alb	
$NaOH+H_2O_2$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$[Al(OH)_4]^-$	$Fe(OH)_3$ roşu-brun	$Fe(OH)_3$ roşu-brun
$NaOH+Br_2$				
NH_4OH+NH_4Cl	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	$Al(OH)_3$ alb		
$CH_3-COONa$	Zn^{2+}	$Al(OH)_2(OOC-CH_3)$ alb	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2(OOC-CH_3)$ roş-brun
$K_4[Fe(CN)_6]$	$ZnK_2[Fe(CN)_6]$ alb	Al^{3+}	$Fe_2[Fe(CN)_6]$ alb	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ albastru
KCN în exces	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $+ Na_2S \rightarrow ZnS\downarrow$	$Al(OH)_3$ alb	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $Fe[(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 31

uzuale din grupa sulfurii de amoniu

Cr^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
$Cr(OH)_3$ verde	**MnS** roşu carne	**NiS** negru	**CoS** negru
$[Cr(OH)_4]^-$ verde	$Mn(OH)_2$ alb	$Ni(OH)_2$ verde	$Co(OH)_2$ roşu
CrO_4^{2-} galben	$Cr(OH)_3$ brun	$Ni(OH)_3$ negru	$Co(OH)_3$ negru
$Cr(OH)_3$ verde	Mn^{2+}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
Cr^{3+}		Ni^{2+}	Co^{2+}
	$Mn_2[Fe(CN)_6]$ alb	$Ni_2[Fe(CN)_6]$ verde	$Co_2[Fe(CN)_6]$ verde→albastru
$Cr(OH)_3$	$[Mn(CN)_3]^-$ verde $[Mn(CN)_6]^{4-}$ galben $+ (NH_4)_2S \rightarrow MnS$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $+ Cl_2 \rightarrow Ni^{2+}$	$[Co(CN)_2]^{4-}$ brun $+ Cl_2$ $[Co(CN)_6]^{3-}$ galben deschis

Scanned with OKEN Scanner

Bi^{3+}. Se separă sulfura de bismut formată, iar lichidul limpede obținut se analizează mai departe pentru căutarea ionilor din grupa sulfurii de amoniu.

2. *Indepărtarea acidului oxalic și a altor substanțe organice.* Dacă în probele preliminare se constată prezența substanțelor organice, sau a acidului oxalic, soluția obținută dela separarea acidului fosforic, sau soluția dela filtrarea sulfurilor, sau chiar soluția inițială, se va evapora la uscare, apoi se calcinează slab. Se reia cu acid clorhidric la cald, se filtrează, eventual, cărbunele nears, iar soluția servește la continuarea analizei.

In cazul când calcinarea substanței a fost făcută prea puternic, fapt care trebue evitat, împreună cu cărbunele, rămâne și un rezidiu insolubil, format din Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 și SiO_2. Se dioslvă masa calcinată în apă acidulată; astfel, se poate verifica existența acestor oxizi insolubili. Un rest alb arată prezența acestor substanțe nesolubilizate. In acest caz, pentru a se aduce rezidiul în soluție, se topește cu pirosulfat de potasiu.

După îndepărtarea acidului fosforic și a substanțelor organice din soluție, se continuă analiza, separându-se elementele din grupa sulfurii de amoniu.

Precipitarea acestor elemente se efectuează cu ionul de sulf în mediu alcalin, ceeace se realizează sau prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat în prezență de amoniac sau prin adăugarea de sulfură de amoniu la soluția care conține amoniac.

b) Condițiile de precipitare cu $(NH_4)_2S$

1. Precipitare cu hidrogen sulfurat; soluția separată după izolarea sulfurilor din grupa hidrogenului sulfurat se tratează cu 3—4 ml clorură de amoniu, se aduce la fierbere și se trece din nou hidrogen sulfurat până la saturare, deoarece, prin ședere, soluția a pierdut o parte din hidrogenul sulfurat. Se adaugă amoniac până se simte bine mirosul, apoi se trece din nou hidrogen sulfurat, iar precipitatele, apărute în decursul acestor operații, se depun. Dacă mirosul de amoniac a dispărut, se mai adaugă un mic exces, se agită bine, se încălzește și se filtrează la cald.

2. Precipitare cu sulfură de amoniu. Al doilea procedeu de precipitare este următorul: se încălzește soluția după separarea elementelor din grupa hidrogenului sulfurat și se adaugă amoniac până la reacție alcalină (turnesol albastru). In urmă, se adaugă, sub agitare sulfură de amoniu proaspăt preparată, până ce o nouă adăugare de reactivi nu mai precipită. Deobicei, se încearcă dacă precipitarea este complectă, adăugându-se, la primele porțiuni de filtrat, câteva picături de sulfură de amoniu. Numai după ce s'a constatat că precipitarea este complectă, se filtrează la cald și se spală cu apă care conține sulfură de amoniu și clorură de amoniu.

Când precipitarea se face în soluția inițială, se adaugă, dela început clorură de moniu și amoniac la reacție alclină și se precipită, la fierbere, cu sulfură de amoniu.

Precipitatul obținut este format din:

CoS,	NiS,	FeS,	Fe_2S_3,	MnS,	UO_2S
negru	negru	negru	negru	roz	brun

ZnS,	$Al(OH)_3$,	$Cr(OH)_3$
alb	alb	verde

Culoarea precipitatului dă oarecare indicații asupra elementelor prezente. O culoare deschisă indică absența sulfurilor de Co, Ni, Fe și U. Un precipitat de culoare închisă indică prezența cel puțin a unuia dintre elementele de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

c) Separarea elementelor din grupa sulfurii de amoniu

Separarea, în aceasta grupă, se poate face după mai multe metode:

Separarea după metoda I-a

Prima metodă de separare utilizează solubilitatea diferită în acid clorhidric 2n a sulfurilor şi hidroxizilor obţinuţi cu sulfură de amoniu. Insolubile sunt CoS şi NiS, toate celelalte combinaţii fiind solubile. Pentru a se efectua o separare după această metodă, se procedează conform schemei 5.

Precipitatul [2] obţinut cu sulfura de amoniu, se spală cu apă cu sulfură de amoniu, se pune într'o capsulă, se acoperă cu acid clorhidric 2n şi se agită bine la rece, până nu se mai degajă hidrogen sulfurat, apoi se filtrează. In precipitatul negru, se găsesc CoS şi NiS, iar în soluţie, restul elementelor, sub formă de cloruri solubile.

1. Identificarea ionului de cobalt în precipitatul [3] *de CoS şi NiS.* Se disolvă precipitatul [3] în amestecul 3 v HCl + 1 v HNO_3; se evaporă la uscare excesul de acizi; se reia cu puţină apă şi, într'o porţiune din soluţia concentrată [5] se adaugă sulfocianură de amoniu, NH_4SCN, şi un amestec de alcool amilic şi eter (reacţia Vogel) sau acetonă. O coloraţie albastră a păturii eterice sau a întregii soluţii, în cazul utilizării acetonei, indică prezenţa cobaltului.

— Cu o porţiune mică din precipitatul [3] de sulfuri, se face o perlă de borax care în prezenţa cobaltului, este albastră. O perlă brună-albastră, indică şi prezenţa nichelului, alături de cobalt.

2. Identificarea ionului de nichel în precipitatul [3] *de CoS şi NiS. Se* disolvă o porţiune din precipitatul [3] în amestecul 3v HCl + 1v HNO_3, se îndepărtează excesul de acizi prin fierbere; se adaugă soluţiei [6] hidroxid de sodiu până la formarea unui precipitat apoi cianură de potasiu în exces şi după aceea apă de clor şi hidroxid de sodiu (sau apă de brom + NaOH). Formarea unui precipitat negru de hidroxid nichelic, $Ni(OH)_3$, indică prezenţa nichelului. Numai în cazul când această reacţie este neprecisă, se neutralizează o porţiune din soluţie cu amoniac şi se adaugă câteva picături soluţie alcoolică de dimetilglioximă. Formarea unui precipitat roşu indică prezenţa nichelului.

3. Separarea elementelor din filtrat. Filtratul [4] obţinut la izolarea sulfurilor şi în care se găsesc clorurile de: Fe, Cr, U, Mn, Al şi Zn, se pune într'o capsulă de porţelan, se adaugă un ml de acid azotic concentrat pentru a oxida ionul feros la feric şi se încălzeşte. Soluţia care cuprinde ionul feros, se îngălbeneşte, în urma formării ionului feric. Se adaugă hidroxid de sodiu 30%, până la reacţia alcalină şi apoi 0,5—1 ml în exces. Se fierbe 1—2 min., se adaugă 3—5 ml apă fierbinte şi se filtrează.

In soluţia [8] se găseşte aluminiul şi zincul ca $Na[Al(OH)_4]$ şi $Na_2[Zn(OH)_4]$.

In precipitatul [7] se găsesc hidroxizi de: Fe, Cr, Mn şi $Na_2U_2O_7$.

4. Căutarea ionului de mangan în precipitatul [7] *care cuprinde* $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$ şi $U_2O_7Na_2$. Se disolvă precipitatul în acid clorhidric, se adaugă amoniac şi clorură de amoniu în exces şi se filtrează repede. In soluţia [10] se găseşte numai manganul.

Identificare: Unei porţiuni din soluţie i se adaugă apă de clor şi se încălzeşte. Se formează un precipitat brun, care indică prezenţa manganului. In cazul când această reacţie este neprecisă, într'o nouă porţiune, se execută

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 5
pentru separarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu $(NH_4)_2S$
Co, Ni, Fe, Cr, U, Mn, Al, Zn

Componenții soluției	Co^{2+} 1	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	U^{6+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+} 1	—
Se precipită soluția 1 cu $(NH_4)_2S$ în prezență de NH_4Cl și NH_4OH.	CoS 2	NiS	FeS	Fe_2S_3	$Cr(OH)_3$	$(NH_4)_2U_2O_7$	MnS	$Al(OH)_3$	ZnS 2	—
Precipitatul 2 se tratează cu HCl 2n, Se agită până ce nu se mai degajă H_2S.	CoS 3	NiS	Fe^{2+} 4	Fe^{3+}	Cr^{3+}	U^{6+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+} 4	—
Precipitatul 3 se disolvă în amestecul $3HCl+1HNO_3$	Co^{2+} 5 r. i.	Ni^{2+} 6 r. i.	$Fe(OH)_3$ 7	$Cr(OH)_3$	$Na_2U_2O_7$	$Mn(OH)_2$	$[Al(OH)_4]^-$ 8	$[Zn(OH)_4]^{2-}$		Soluția 4 se tratează cu HNO_3 și apoi cu NaOH 30% în exces
	Se tratează precipitatul 7 cu HCl apoi NH_4Cl și NH_4OH în exces.	$Fe(OH)_3$ 9	$Cr(OH)_3$	$(NH_4)_2U_2O_7$ 9	Mn^{2+} 10 r. i.	$Al(OH)_3$ 11 r. i.	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ 12 r. i.			Se acidulează soluția 8 cu HCl, apoi se tratează cu NH_4OH în exces
	Se disolvă precipitatul 9 în HCl și se adaugă exces de $(NH_4)_2CO_3$.	$Fe(OH)_3$ 13 r. i.	$Cr(OH)_3$ 14 r. i.	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 15					ZnS 16 r. i.	Se adaugă la soluția 12 $CH_3 \cdot COOH$ și se trece un curent de H_2S

reacţia Denigés, oxidându-se Mn^{2+} la MnO_4^- cu hipobromit, în prezenţă de Cu^{2+} drept catalizator, sau altă reacţie de oxidare la MnO_4^-.

5. Căutarea ionului de uran în precipitatul [9] *care cuprinde* $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7(NH_4)_2$. Precipitatul obţinut la separarea manganului se disolvă într'o cantitate de acid clorhidric strict necesară. Se adaugă un exces de carbonat de amoniu, se încălzeşte numai până ce începe să fiarbă şi se filtrează. In soluţia [15] se găseşte uranul ca: $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$.

Identificare: Se neutralizează soluţia cu acid clorhidric apoi se adaugă $K_4[Fe(CN)_6]$. O coloraţie sau un precipitat brun indică prezenţa uranului.

6. Identificarea ionului de crom în precipitatul [13] *şi* [14] *care cuprinde* $Cr(OH)_3$ şi $Fe(OH)_3$. O parte din precipitat se amestecă cu carbonat de sodiu şi azotat de potasiu şi se încălzeşte pe o spirală de platină, sau pe un capac de creuzet. O masă galbenă indică prezenţa cromului. Se disolvă topitura în puţină apă, se acidulează cu acid acetic se filtrează şi se adaugă o picătură de azotat de argint; un precipitat roşu de cromat de argint indică prezenţa cromului. Pentru identificarea cromului în urme, se efectuează reacţia de oxidare la acizi percromici (pag. 125).

7. Identificarea ionului de fier în precipitatul de $Cr(OH)_3$ şi $Fe(OH)_3$. Se disolvă în acid clorhidric o porţiune din precipitatul hidroxizilor, se adaugă o picătură de ferocianură de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$. Formarea unei coloraţii albastre de ferocianură ferică, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, indică prezenţa fierului în amestec.

8. Căutarea ionului de aluminiu în soluţia [8] de $Na[Al(OH)_4]$ şi $Na_2[Zn(OH)_4]$. Se adaugă acid clorhidric soluţiei [8] astfel încât, precipitatul format iniţial să se disolve; se adaugă amoniac în exces şi se filtrează. Precipitatul [11] de $Al(OH)_3$ se spală cu apă cu amoniac.

Identificare. Se amestecă o porţiune din precipitat cu carbonat de sodiu şi se calcinează pe porţelan în prezenţă de azotat de cobalt. Obţinerea unui rezidiu albastru indică prezenţa aluminiul.

9. Identificarea ionului de zinc în soluţia amoniacală [12]. Zincul se găseşte în soluţia amoniacală sub forma hexamminei solubile $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. Se adaugă soluţiei acid acetic în exces şi se trece apoi, un curent de hidrogen sulfurat. Formarea unui precipitat alb de sulfură de zinc, ZnS, [16] indică prezenţa zincului.

Separarea după metoda a II-a

A doua metodă de separare a elementelor din grupa sulfurii de amoniu se bazează pe comportarea diferită faţă de un amestec de clorură de amoniu şi amoniac, a ionilor trivalenţi de Fe, Cr, şi Al şi a combinaţiilor de UO_2^{2+}, faţă de elementele bivalente: Ni, Co, Zn şi Mn.

Separarea elementelor, după această metodă, se efectuează conform schemei 6.

Soluţia clorurilor [1] obţinută după disolvarea în amestecul 3 vol HCl + 1 vol NO_3H, a precipitatului obţinut cu sulfură de amoniu, se fierbe un timp mai îndelungat, ca să se îndepărteze tot clorul. O acţiune prelungită a clorului în mediu alcalin oxidează Mn, Co, Ni, la formele superioare de valenţă. După îndepărtarea clorului, se adaugă 2 ml de clorură de amoniu 2n, se fierbe, apoi se adaugă amoniac concentrat, până ce se simte mirosul şi se filtrează repede.

Precipitatul format cuprinde hidroxizii metalelor trivalente: Fe, Cr, Al şi $(NH_4)_2U_2O_7$.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 6
pentru separarea cationilor din grupa $(NH_4)_2S$
Al, U, Fe, Cr, Co, Ni, Zn, Mn.

Componenții soluției	Al^{3+}	U^{6+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	—
	[1]							[1]	
Se fierbe soluția [1] cu NH_4Cl și se precipită cu NH_4OH	$Al(OH)_3$	$(NH_4)_2U_2O_7$	$Fe(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$,	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$,	Mn^{2+}	—
	[2]							[3]	
Se dizolvă precipitatul [2] în HCl și se adaugă NaOH în exces	$[Al(OH)_4]^-$	$(NH_4)_2U_2O_7$	$Fe(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	CoS	NiS	ZnS	MnS	Se adaugă $(NH_4)_2S$ la soluția [3] la fierbere și sub agitare.
	[4] r. i.	[5]		[5]				[6]	
Se dizolvă precipitatul [5] în HCl și se adaugă $(NH_4)_2CO_3$ în exces		$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$	$Fe(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	CoS	NiS	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Sulfurile [6] se dizolvă în HCl 2n.
		[7] r. i.	[8] r. i.		[9] r. i.	r. i.	[10]	[10]	
O porțiune din precipitatul [8] se dizolvă, alta se topește cu fondant							$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Mn(OH)_2$	Se elimină din soluția [10] H_2S și se adaugă NaOH în exces.
							[11] r. i.	r. i. [12]	

Scanned with OKEN Scanner

In soluţia [3] se găsesc elementele bivalente: Mn, Co, Ni, Zn, a căror precipitare a fost împiedicată de prezenţa clorurii de amoniu.

1. Căutarea ionului de aluminiu în precipitatul [2] *care cuprinde* $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2U_2O_7$. Se disolvă precipitatul [2] de hidroxizi, în acid clorhidric apoi se adaugă hidroxid de sodiu în exces şi se filtrează; în filtrat se găseşte aluminiul sub formă de $Na[Al(OH)_4]$.

Identificare. Soluţia alcalină [4] se acidulează cu acid clorhidric, observându-se formarea hidroxidului de aluminiu, $Al(OH)_3$, care se disolvă apoi într'un exces de acid clorhidric, se încălzeşte soluţia la fierbere şi se adaugă amoniac. Formarea unui precipitat alb gelatinos, indică prezenţa aluminiului.

2. Căutarea ionului de uran în precipitatul [5] *care cuprinde* $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $(NH_4)_2U_2O_7$. Se disolvă precipitatul în puţin acid clorhidric, se adaugă carbonat de amoniu în exces, se încălzeşte numai până la început de fierbere şi se filtrează. In soluţie se găseşte uranul ca $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ solubil.

Identificare. Se acidulează soluţia cu acid clorhidric şi se adaugă ferocianură de potasiu. Formarea unui precipitat brun de ferocianură de uranil şi potasiu $UO_2K_2[Fe(CN)_6]$, indică prezenţa uranului în amestec.

3. Identificarea ionului fier în precipitatul [8] de $Fe(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$. O parte din precipitatul [8] se disolvă în acid clorhidric; se diluează cu apă şi se adaugă o picătură, două, de ferocianură de potasiu. Formarea unei colorăţii albastre indică prezenţa fierului.

4. Identificarea ionului de crom în precipitatul [8] de $Fe(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$. Se topeşte o porţiune din precipitatul [8] cu fondant oxidant, $Na_2CO_3 + KNO_3$ şi se caută cromatul în masa topită.

5. Identificarea ionului de cobalt în precipitatul [9] de CoS şi NiS. Soluţia amoniacală [3] filtrată la separarea elementelor trivalente şi a uranului, se încălzeşte la fierbere şi se adaugă, în picături, sub agitare, sulfură de amoniu proaspăt preparată. Sulfurile [6] de: Ni, Co, Zn, Mn, se pun într'o capsulă, se adaugă acid clorhidric 2n, se agită cu o baghetă până nu se mai simte miros de hidrogen sulfurat şi se filtrează. Precipitatul negru, nedisolvat [9] cuprinde NiS şi CoS, iar în soluţia [10] se găseşte $ZnCl_2$ şi $MnCl_2$.

Cobaltul se identifică în acelaşi mod ca pentru metoda anterioară (pag. 291)

6. Identificarea ionului de nichel în precipitatul [9] de CoS şi NiS, se face în acelaşi mod ca în metoda anterioară (pag. 291).

7. Căutarea ionului de mangan în soluţia [10] *care cuprinde* $ZnCl_2$ şi $MnCl_2$. Se fierbe soluţia acidă până se elimină complect hidrogenul sulfurat. Se adaugă hidroxid de sodiu în exces şi se filtrează precipitatul de hidroxid de mangan $Mn(OH)_2$ format.

Identificare. Precipitatul [12] este pus cu filtru cu tot într'o capsulă; se adaugă hidroxid de potasiu şi apă de brom şi se încălzeşte. Obţinerea unui precipitat negru indică prezenţa manganului.

8. Identificarea ionului de zinc în soluţia alcalină [11]. Zincul se găseşte în această soluţie ca $Na_2[Zn(OH)_4]$ solubil. La această soluţie se adaugă acid acetic concentrat până la reacţia acidă, apoi se trece un curent de hidrogen sulfurat. Un precipitat alb de ZnS indică prezenţa ionului de zinc.

Scanned with OKEN Scanner

Separarea după metoda a III-a (R. Ripan)

A treia metodă se bazează pe întrebuinţarea unui reactiv cu reacţie puternic alcalină: cianat de potasiu, CNOK ca în schema 7.

Precipitatul [1] de hidroxizi şi de sulfuri, obţinut cu sulfură de amoniu, este spălat cu apă şi sulfură de amoniu, apoi cu apă curată; se pune precipitatul într'o capsulă de porţelan şi se fierbe cu câţiva ml de acid clorhidric diluat şi câteva picături de apă oxigenată. Se obţine soluţia [2] în care se găsesc toate elementele, ionul feros, fiind oxidat la ion feric. Soluţia se evaporă la un volum mic şi se filtrează, dacă este necesar. Se neutralizează cu carbonat de sodiu, apoi se adaugă 0,5 g azotat de amoniu, şi, sub agitare, la cald, o soluţie de cianat de potasiu 2%, până ce precipitarea este complectă; aceasta se constată prin clarificarea soluţiei de deasupra precipitatului. Se mai fierbe câteva minute şi se filtrează.

Precipitatul [3] este format din hidroxizii elementelor trivalente, iar în soluţia [4] se găsesc elementele bivalente, sub formă de combinaţii solubile.

1. Căutarea ionului de aluminiu, în precipitatul [3] *care cuprinde* $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$. Peste precipitatul aflat în pâlnie, se adaugă o soluţie fierbinte de hidroxid de sodiu n, şi se spală apoi, cu apă fierbinte.

Identificare. Se acidulează soluţia cu precauţie observându-se apariţia unui precipitat gelatinos, care se disolvă uşor în exces de acid clorhidric. Apariţia unui precipitat gelatinos indică prezenţa aluminiului.

2. *Căutarea ionului de fier în precipitatul* [6] *care cuprinde* $Fe(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$. Peste precipitatul rămas dela separarea aluminiului, se adaugă o soluţie fierbinte de hidroxid de sodiu n, amestecată cu apă de brom saturată; (adausul se face în porţiuni mici); hidroxidul feric, $Fe(OH)_3$ rămâne netransformat pe filtru pe când cel cromic, $Cr(OH)_3$ se oxidează la cromat solubil şi trece în soluţie.

Identificare. Precipitatul brun [8] de $Fe(OH)_3$, se disolvă în puţin acid clorhidric şi se caută ionul feric cu ferocianură de potasiu.

3. Identificarea ionului de crom în soluţia [7] Culoarea galbenă a soluţiei indică prezenţa cromatului. Se adaugă acid sulfuric, în mic exces, apoi alcool (cu precauţie), şi se încălzeşte. Transformarea culorii portocalii în verde, indică prezenţa cromului în amestec (reducerea la Cr^{3+}).

4. Căutarea ionului de mangan în soluţia [4] *de cloruri de:* Mn, Zn, Co, Ni. La soluţia clorhidrică se adaugă amoniac în exces şi apă de brom. Se aduce soluţia la fierbere; se separă un precipitat brun de H_2MnO_3, care se depune uşor.

Identificare. Se disolvă o parte din precipitatul [9] a cărui prezenţă indică deja existenţa Mn^{2+} în soluţie şi se face proba Denigés.

5. Căutarea ionului de zinc, în soluţia [10], *alături* de Co şi Ni. Se evaporă, soluţia amoniacală la un volum mic şi se adaugă, la rece, o soluţie de iodură de potasiu 16% sau bromură de sodiu 10% şi 0,5—1 ml pyridină şi se filtrează. Formarea unui precipitat cristalin de $[ZnPy_2]J_2$ sau $[ZnPy_2]Br_2$ indică prezenţa zincului.

6. Identificarea ionului de cobalt, în soluţia [12], *alături de Ni.* Se evaporă soluţia la un volum mic. Se adaugă într'o porţiune de soluţie 0,5—1 ml de acetonă, apoi 0,5—1 ml cianat de potasiu. Obţinerea unei colorafii albastre, datorită combinaţiei $K_2[Co(CNO)_4]$, indică prezenţa cobaltului.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 7

pentru separarea cationilor din grupa $(NH_4)_2S$, Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Co, Ni

Componenții precipitatului								
	$Al(OH)_3$ 1	$Cr(OH)_3$	FeS	MnS	ZnS	CoS	NiS 1	–
Se fierbe precipitatul 1 cu HCl dil. și cu H_2O_2	Al^{3+} 2	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+} 2	–
Soluția 2 se neutralizează cu Na_2CO_3, se adaugă 2 g NH_4NO_3 și la cald KCNO	$Al(OH)_3$ 3	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	Mn^{2+} 4	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+} 4	–
Se adaugă precipitatului 3 pe pânie o soluție fierbinte de NaOH n	$[Al(OH)_4]^-$ 5 r. i.	$Cr(OH)_3$ 6	$Fe(OH)_3$	H_2MnO_3 9 r. i.	Zn^{2+} 10	Co^{2+}	Ni^{2+} 10	Soluția 4 se tratează cu NH_4OH în exces și apă de brom
Se tratează precipitatul 6 cu o soluție fierbinte de NaOH n și Br_2		CrO_4^{2-} 7 r. i.	$Fe(OH)_3$ 8 r. i.		$Zn[Py_2]J_2$ 11 r. i.	Co^{2+} 12 r. i.	Ni^{2+} r. i.	Se tratează soluția 10 cu KJ 16% și 1—2 ml Py

Scanned with OKEN Scanner

7. *Identificarea ionului de nichel, în soluția* [12], *alături de* Co. La soluția concentrată se adaugă amoniac și câteva picături de dimetilglioximă. Precipitatul roșu de dimetilglioximă-nichel, indică prezența nichelului.

d) Recunoașterea gradului de oxidare a elementelor din grupa sulfurii de amoniu

Dintre elementele acestei grupe, Fe, Cr, Mn, Ni și Co pot avea diferite grade de oxidare și anume:

Ferul ca Fe^{2+} sau Fe^{3+}

Cromul ca Cr^{2+}, Cr^{+3} sau CrO_4^{2-}

Manganul ca Mn^{2+} sau MnO_4^-

Nichelul ca Ni^{2+} sau Ni^{3+}

Cobaltul ca Co^{2+} sau Co^{3+}

Pentru recunoașterea diferitelor grade de oxidare, se execută o serie de reacții în cursul analizei.

1. Nichelul și cobaltul în forma trivalentă (oxizi), cât și manganul în forma tetravalentă, se pot constata, dacă se încălzește substanța inițială cu acid clorhidric concentrat; în acest caz are loc o degajare de clor, în urma acțiunii oxidante a oxizilor metalici.

2. Fierul în forma ferică se poate constata dacă soluția sării primitive apoase, sau în acid clorhidric diluat, se adaugă o picătură de ferocianură de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$. Obținerea unei colorații albastre indică prezența ionului feric.

3. Fierul în forma feroasă poate fi constatat: dacă în soluția clorhidrică se adaugă o picătură de fericianură de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$. Obținerea unei colorații albastre indică prezența ionului feros.

4. Gradul de oxidare al manganului și al cromului se poate constata, cu ușurință, deoarece ionul Cr^{3+} și Mn^{2+} care se găsesc în analiza pentru cationi, se separă prin fierbere cu carbonat de sodiu, în soluție rămânând anionul CrO_4^{2-} și anionul MnO_4^-, care se găsesc odată cu căutarea anionilor.

E. GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU

(Ca, Sr, Ba, Ra)

Precipitarea elementelor din această grupă se bazează pe formarea de carbonați, în mediu amoniacal și în prezență de clorură de amoniu. Reactivul de grupă este carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$.

Precipitatul obținut în această grupă este format din:
$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $RaCO_3$.

Reacțiile de diferențiere ale elementelor din această grupă sunt cuprinse în tabela 32.

Tabela 32

Reacţiile de diferenţiere a elementelor din grupa carbonatului de amoniu

Reactiv	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$ alb	$SrCO_3$ alb	$BaCO_3$ alb
$(NH_4)_2C_2O_4$	$Ca_2C_2O_4$ alb insolubil în $CH_3 \cdot COOH$	SrC_2O_4 alb slab solubil în CH_3COOH	BaC_2O_4 alb solubil în $CH_3 \cdot COOH$ cald
H_2SO_4 dil.	$CaSO_4$ numai în soluţie concentrată	$SrSO_4$ greu solubil în apă	$BaSO_4$ greu solubil în apă
$CaSO_4$	—	$SrSO_4$ alb după câtva timp	$BaSO_4$ alb greu solubil în apă
K_2CrO_4	—	$SrCrO_4$ în soluţie foarte concentrată	$BaCrO_4$ galben
$K_4[Fe(CN)_6]$	$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ în prezenţa sărurilor de amoniu	—	—

Soluţia care serveşte la separarea elementelor din această grupă poate avea următoarele provenienţe:

— Soluţia iniţială a substanţei de analizat, în care nu au fost prezente elementele din grupele analitice anterioare.

— Soluţia din care s'au separat elementele din primele două grupe şi care a rămas acidă.

— Soluţia în care s'au separat elementele din grupa sulfurii de amoniu şi care este alcalină.

a) Condiţiile de precipitare cu carbonat de amoniu

Soluţia colectată special, în vederea precipitării cu carbonat de amoniu, se concentrează la un volum mic şi se neutralizează. Se adaugă apoi amoniac în exces, puţină clorură de amoniu, se încălzeşte soluţia la fierbere şi se precipită cu o soluţie de carbonat de amoniu. Precipitarea efectuată la cald are avantajul de a determina o separare în formă cristalină a carbonaţilor. Pentru a se obţine o separare cât mai complectă, se lasă balonaşul în care s'a efectuat precipitarea pe flacără mică şi se agită din când în când. După 10—15 min, se poate filtra.

Trebue să se evite fierberea îndelungată a carbonaţilor, deoarece sărurile de amoniu prezente favorizează solubilizarea după reacţia:

$$CaCO_3 + 2(Cl^- + NH_4^+) \rightarrow (2Cl^- + Ca^{2+}) + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Pericolul de solubilizare, cum se constată din reacţia de mai sus, este cu

atât mai mare, cu cât se găseşte mai multă clorură de amoniu prezentă. Deoarece s'au format mari cantităţi de clorură de amoniu prin neutralizările anterioare, se recomandă un tratament special, în cazul soluţiei rămase dela precipitarea cu hidrogen sulfurat sau cu sulfură de amoniu.

Soluţia rămasă dela precipitarea cu hidrogen sulfurat se evaporă la un volum mic, chiar la uscare, pentru a se elimina complect excesul de acid clorhidric şi hidrogen sulfurat. prezent. Se reia cu apă şi cu o picătură, două, de acid clorhidric când rezidiul nu se disolvă în apă. Această soluţie se neutralizează cu amoniac; se adaugă puţină clorură de amoniu, apoi se efectuează precipitarea cu carbonat de amoniu.

Soluţia, rămasă dela precipitarea cu sulfură de amoniu, se evaporă la un volum mic, care favorizează descompunerea $(NH_4)_2S$ în modul următor:

$$(NH_4)_2S \rightarrow H_2S + 2NH_3$$

In cazul când în prezenţă s'ar găsi şi polisulfură (la întrebuinţarea sulfurii galbene), prin concentrarea sulfurii se separă şi sulf. Ca să se obţină sulful într'o formă filtrabilă, se adaugă 0,5—1 ml de acid clorhidric 2n şi bucăţele mici de hârtie de filtru. Se continuă cu evaporarea, până aproape de uscare. Rezidiul se reia cu apă şi puţin acid clorhidric, numai pentru ca reacţia să fie acidă; se filtrează şi se aruncă sulful şi hârtia de filtru, care a favorizat aglomerarea sulfului, iar în soluţie se adaugă puţin amoniac şi apoi carbonat de amoniu, pentru precipitarea elementelor alcalino-pământoase.

Cum, deobicei, soluţiile separate dela grupele anterioare se păstrează un timp mai îndelungat, sau mai scurt, se recomandă să se observe înainte de concentrarea soluţiei, dacă, pe pereţii vasului în care a fost soluţia, nu se găseşte depus un precipitat; acest precipitat trebue disolvat în puţin acid şi adăugat la soluţia de cercetat.

Cum se constată din reacţia anterioară, pericolul de solubilizare a carbonaţilor este cu atât mai mare, cu cât se găsesc mai multe săruri de amoniu prezente. Deaceea, nu trebue neutralizată niciodată soluţia rămasă dela precipitarea cu sulfură de amoniu; deoarece prin această operaţie s'ar forma prea multă NH_4Cl în soluţie, se va proceda cum s'a arătat mai sus.

In soluţiile prea diluate, prezenţa clorurii de amoniu dăunează atât de mult, încât precipitarea carbonaţilor nu are loc. Din această cauză, când o soluţie nu precipită cu aceşti reactivi, nu trebue să se tragă concluzia că în soluţie ne se găsesc elemente din grupa carbonatului de amoniu, numai după o primă încercare. In cazul când în soluţia în care se caută grupa carbonatului de amoniu nu se produce o precipitare, soluţia trebue concentrată la uscare. Se disolvă în puţină apă, se ia o porţiune mică din soluţie şi se adaugă puţin amoniac şi acid oxalic. Obţinerea unui precipitat de oxalat de calciu indică prezenţa calciului. Peste acest precipitat se adaugă puţin acid sulfuric; în primul moment se disolvă oxalatul de calciu C_2O_4Ca, iar dacă se formează un nou precipitat, există indicaţii asupra prezenţei în soluţie a bariului sau stronţiului. Aceste reacţii au arătat prezenţa, în soluţie, a elementelor din această grupă. Pentru a se efectua totuşi o separare cu carbonat de amoniu în cazul în care nu se obţine uşor precipitarea cu reactivul, se evaporă soluţia primitivă la uscare, apoi se încălzeşte direct pe flacără, agitând cu o baghetă, pentru alungarea excesului mare de săruri de amoniu. Această operaţie se continuă, până nu se mai observă degajare de clorură de amoniu. Se disolvă rezidiul în puţină apă şi câteva picături de acid clorhidric 2n (dacă este necesar); se filtrează pentru îndepărtarea unui rest cenuşiu, datorit impurităţilor sărurilor de amoniu; se concentrează din nou soluţia la un volum mic şi se adaugă

Scanned with OKEN Scanner

amoniac, apoi carbonat de amoniu. Dacă la adăugarea de amoniac se produce un precipitat, aceasta arată prezenţa magneziului. Atunci se adaugă 0,5—1 ml de clorură de amoniu pentru a solubiliza $Mg(OH)_2$. Se filtrează precipitatul şi se spală cu puţină apă şi carbonat de amoniu.

b) Separarea după metoda I-a

Separarea se face conform schemei 8.

SCHEMA Nr. 8
pentru separarea cationilor din grupa $(NH_4)_2CO_3$
Ba, Ca, Sr

Componenţii soluţiei	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
	1		1
Se precipită soluţia 1 cu $(NH_4)_2CO_3$ în prezenţă de NH_4OH şi puţină NH_4Cl	$BaCO_3$ 2	$CaCO_3$	$SrCO_3$ 2
Se disolvă precipitatul 2 în CH_3COOH, se adaugă CH_3COONa şi $K_2Cr_2O_7$	$BaCrO_4$ r. i. 3	Ca^{2+} 4	Sr^{2+} 4
Se tratează soluţia 4 cu $(NH_4)_2CO_3$ şi se filtrează		$CaCrO_3$ 5	$SrCO_3$ 5
	Se disolvă precipitatul 5 în CH_3COOH	Ca^{2+} 6	Sr^{2+} 6
	Se tratează soluţia 6 cu sol. conc. de $(NH_4)_2SO_4$	Ca^{2+} 8	$SrSO_4$ r. i. 7
	Se tratează soluţia 8 cu $(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4 r. i. 9	

1. Identificarea ionului de bariu, în precipitatul 2 *de carbonaţi* de: Ba, Ca, Sr. Se disolvă precipitatul 2 în acid acetic, se adaugă acetat de sodiu şi bicromat de potasiu. Formarea unui precipitat galben 3 indică prezenţa sigură a ionului de bariu. Pentru verificare, se filtrează acest precipitat, se disolvă în acid acetic şi după spălare, se adaugă acid sulfuric. Formarea de sulfat de bariu $BaSO_4$, insolubil în acid azotic, indică existenţa bariului în amestec.

2. Identificarea ionului de calciu, în soluţia 8 de Sr şi Ca. La această soluţie se adaugă oxalat de amoniu. Obţinerea unui precipitat alb de oxalat de calciu CaC_2O_4, indică prezenţa calciului.

3. Identificarea ionului de stronţiu, în precipitatul 7. Se disolvă precipitatul în puţin acid clorhidric şi se încearcă coloraţia flacării. O culoare roşie-carmin indică prezenţa stronţiului.

c) Separarea după metoda a II-a

Separarea după această metodă se face conform schemei 9.

SCHEMA Nr. 9
pentru separarea cationilor din grupa $(NH_4)_2CO_3$
Ba, Ca, Sr

Componenţii soluţiei	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
	1		1
Se precipită soluţia 1 cu $(NH_4)_2CO_3$ în prezenţă de NH_4OH şi puţină NH_4Cl	$BaCO_3$ 2	$CaCO_3$	$SrCO_3$ 2
Se disolvă precipitatul 2 cu $CH_3.COOH$.	Ba^{2+} 3	Ca^{2+}	Sr^{2+} 3
Se tratează soluţia 3 cu K_2CrO_4	$BaCrO_4$ r. i. 4	Ca^{2+} 5	Sr^{2+} 5
	Se adaugă soluţiei 5 $K_4[Fe(CN)_6]$ şi NH_4Cl	$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ r. i. 6	Sr^{2+} 7
		Se adaugă la soluţia 7 NH_4OH şi $(NH_4)_2CO_3$	$SrCO_3$ r. i. 8

Se filtrează carbonaţii 2 de Ca, Sr şi Ba, obţinuţi după metoda I, şi se spală cu apă cu puţin amoniac.

1. Căutarea ionului de bariu, în precipitatul 2 de carbonaţi de Ca, Sr, Ba. Precipitatul, bine spălat, se pune într'o capsulă şi se adaugă acid acetic cu precauţie. La soluţia acetică 3, adusă la fierbere, se adaugă cromat de potasiu. Se lasă să se răcească. In aceste condiţii, bariul prezent se separă ca cromat de bariu, $BaCrO_4$.

Identificare. Se filtrează precipitatul 4, se spală cu apă, se disolvă în acid clorhidric în exces şi se adaugă acid sulfuric. Un precipitat alb de sulfat de bariu, dovedeşte prezenţa bariului în amestec.

2. Căutarea ionului de calciu, în soluţia acetică 5 alături de Sr. La soluţia acetică, se adaugă un exces de ferocianură de potasiu şi clorură de amoniu. In prezenţa calciului se formează un precipitat alb de ferocianură de calciu şi amoniu $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$.

Identificare. Precipitatul filtrat 6 se spală cu apă, şi se disolvă în puţin acid clorhidric cald. Cu o porţiune, se încearcă precipitarea cu oxalat de amoniu în mediu acetic, iar cu altă porţiune, se execută proba de culoare a flăcării. O culoare galbenă-cărămizie indică prezenţa calciului.

3. Căutarea ionului de strontiu, în soluţia acetică 7. La soluţia acetică, după separarea calciului, se adaugă amoniac şi carbonat de amoniu. Un precipitat alb 8 arată prezenţa stronţiului.

Scanned with OKEN Scanner

Identificare. Se filtrează precipitatul de carbonat de stronţiu, $SrCO_3$, se spală bine cu apă (pentru îndepărtarea potasiului): se disolvă în puţin acid clorhidric şi se încearcă coloraţia flacării. In prezenţa stronţiului, flacăra se colorează în roşu-carmin.

F. GRUPA MAGNEZIULUI ŞI A METALELOR ALCALINE

In absenţa elementelor din grupele anterioare analitice, magneziul şi alcalinele se caută direct în soluţia iniţială. In prezenţa celorlalte grupe, se evaporă la uscare soluţia rămasă după separare. Un rezidiu, obţinut chiar după o slabă calcinare, prin care s'au îndepărtat sărurile de amoniu indică prezenţa magneziului şi a metalelor alcaline.

Se disolvă reziduul în apă sau acid clorhidric dacă este necesar, şi eventual se filtrează pentru îndepărtarea sulfului.

a) Căutarea ionului de magneziu

Intr'o porţiune a acestei soluţii se caută ionul magneziu prin adăugarea de fosfat de sodiu şi amoniac în slab exces. Formarea, la fierbere, a unui precipitat alb cristalin de fosfat de magneziu şi amoniac, $MgNH_4PO_4$, indică prezenţa magneziului în amestec. Dacă precipitatul, nu se formează dela început, se va aştepta 2—3 ore, timp în care poate apărea, dacă în analiză sunt cantităţi mai mici de magneziu. Deoarece magneziul precipită hexahidroxostibiatul de magneziu $Mg[Sb(OH)_6]_2$, greu solubil, acest element trebue îndepărtat înainte de a se căuta alcalinele. Pentru căutarea magneziului în rezidiul dela îndepărtarea sărurilor de amoniu, vezi reacţia dela pag. 96.

b) Căutarea sodiului şi potasiului

In acest scop, soluţia rămasă pentru căutarea metalelor alcaline, evaporată la uscare, este calcinată slab, pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu. In soluţia obţinută la disolvarea rezidiului în apă, se adaugă o soluţie de hidroxid de bariu în exces şi se filtrează $Mg(OH)_2$ precipitat şi, eventual, $BaSO_4$ dacă în soluţie este prezent ionul SO_4^{2-}. La soluţie se adaugă carbonat de amoniu şi se filtrează precipitatul de carbonat de bariu format. Se spală precipitatul, iar soluţia se evaporă la uscare şi se calcinează slab, pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu. Restul obţinut la calcinare, se disolvă în puţină apă (1—2 ml), şi se împarte în două: într'o parte se identifică potasiul şi în alta sodiul.

1. Identificarea ionului de sodiu, în soluţie, alături de K. La o porţiune de soluţie neutră sau slab alcalină, se adaugă o soluţie de hexahidroxostibiat de potasiu numit înainte pirostibiat de potasiu $K[Sb(OH)_6]$. Formarea unui precipitat alb, cristalin indică prezenţa sodiului.

2. Identificarea ionului de potasiu, în soluţie, alături de Na. Se adaugă soluţiei, acetat de sodiu şi acid tartric. Obţinerea unui precipitat alb, tartratul acid de potasiu, $KHC_4H_4O_6$, indică prezenţa potasiului.

După alt procedeu, soluţiei acidulate cu acid acetic i se adaugă hexanitrocobaltiat de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Formarea unui precipitat galben, indică prezenţa potasiului.

c) Identificarea ionului NH_4^+ în substanţa de analizat

Ionul amoniu se caută direct în substanţa iniţială, deoarece în mersul analizei se introduc săruri de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

In acest scop, se ia o porţiune din substanţa solidă şi se încălzeşte cu hidroxid alcalin. Degajarea de amoniac, gaz incolor cu miros caracteristic, indică prezenţa sărurilor de amoniu în analiză. Pentru identificarea urmelor de amoniac, se întrebuinţează hârtia indicator cu $Hg_2(NO_3)_2$ şi reactivul Nessler.

G. ANALIZA ÎN PREZENŢA CĂTORVA ELEMENTE RARE

O parte din elementele rare sunt descrise în partea a II-a, după locul lor în sistemul periodic şi în raport cu grupele analitice din care fac parte.

Aceste elemente se întâlnesc mai puţin în analiza obişnuită şi deaceea sistematica analitică a elementelor rare formează un capitol aparte.

In probele preliminare, se obţin indicaţii, care sunt date în tabelele respective.

Elementele rare se încadrează în grupele analitice după cum urmează:

Grupa HCl:	Ti
Grupa H_2S:	Au, V, Mo, W, Se, Te, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
Grupa $(NH_4)_2S$:	Be, Ga, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Zr, Hf, Th, Nb, U
Grupa alcalinelor:	Li, Rb, Cs

Pentru efectuarea analizei unui amestec de elemente rare, se aduce amestecul în soluţie, apoi se face separarea în grupe, în mod obişnuit.

a) Grupa acidului clorhidric

La soluţia suficient de concentrată se adaugă acid clorhidric. Precipită clorura de taliu (TlCl), iar Mo, W, Nb, şi Ta, trec sub formă de acizi. Cum aceşti acizi (cu excepţia H_2WO_4) se disolvă în exces de acid clorhidric, la soluţie se adaugă acid clorhidric în exces şi astfel în precipitat rămâne numai clorura de taliu.

Clorura taloasă este destul de solubilă în apă fierbinte, pentru a putea fi identificată în această soluţie.

Căutarea ionului taliu în precipitat, alături de $PbCl_2$, AgCl, Hg_2Cl_2. Precipitatul obţinut cu acid clorhidric, se fierbe cu apă şi se filtrează la cald. La soluţie se adaugă acid sulfuric. Se filtrează sulfatul de plumb precipitat, iar soluţia serveşte la identificarea taliului.

Identificare: soluţiei reci i se adaugă KJ. Obţinerea unui precipitat galben, greu solubil în apă, la fierbere, arată prezenţa taliului.

b) Grupa hidrogenului sulfurat

Rostul unei metode analitice este de a se aplica direct probelor de analiză ale amestecurilor naturale. Pentru elementele din această grupă, problemele analitice sunt două:

1. Separarea elementelor din grupa platinei.
2. Separarea Pt, Au, Mo, Se, Te, care se găsesc împreună.

Astfel, executarea unei analize, în cazul elementelor comune, se complectează cu analiza pentru cazul elementelor rare.

1. Separarea elementelor din grupa platinei (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Această separare se face după schema 10.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 10

pentru separarea elementelor din grupa Pt în prezența Au

Componenții aliajului	Os [1]	Au	Pt	Ru	Ir	Rh	Pd [1]	—
Se încălzește [1] în curent de NO_2 la 300°C	OsO_4 [2]	Au	Pt	Ru	Ir	Rh	Pd [3]	—
Restul metalic [3] se încălzește la 400°C cu NaCl în curent de Cl_2	Au^{3+} [4]	Pt^{4+}	Ru^{4+}	Ir^{4+}	Rh^{3+}	Pd^{2+} [4]	—
Se saturează soluția [4] cu eter	$H[AuCl_4]$ r. i. [5]	Pt^{4+} [6]	Ru^{4+}	Ir^{4+}	Rh^{3+}	Pd^{2+} [6]	—
Se saturează soluția [6] cu NH_4Cl	$(NH_4)_2[PtCl_6]$ [7]	$(NH_4)_2[RuCl_6]$	$(NH_4)_2[IrCl_6]$ [7]	$[RhCl_6]^{3-}$ [8]	$[PdCl_4]^{2-}$ [8]	—	
Precipitatul [7] se dizolvă în apă fierbinte, se reduce cu $HCl \cdot NH_2OH$, se precipită din nou cu NH_4Cl.	$(NH_4)_2[PtCl_6]$ r. i. [9]	$[RuCl_6]^{3-}$ [10]	$[IrCl_6]^{3-}$ [10]	$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ r. i. [11]	$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ [14]	Se evaporă soluția [8] cu exces de NH_4OH	
Din soluția [10], după evaporare la sec, se reduc la metal în curent de H_2. Se topește cu KOH și KNO_3.		RuO_4^{2-} r. i. [12]	$Ir(OH)_3$ r. i. [13]		$[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ r. i. [15]	Se saturează soluția [14] cu HCl.	

Scanned with OKEN Scanner

Problema principală, în analiza unui amestec format din elementele de mai sus, este în primul rând aducerea în soluţie a metalelor.

In analiza unui astfel de amestec, se folosesc şi alte proprietăţi decât acele întrebuinţate obişnuit, la elementele comune.

Se va indica una dintre metodele de separare a elementelor din grupa platinei.

Dacă aliajul se găseşte sub formă compactă, atunci se topeşte cu zinc, în atmosferă de gaz inert. Masa se tratează obişnuit cu acid clorhidric; zincul şi restul metalelor solubile se disolvă în acid. Prin această topire, elementele din grupa platinei şi aurul care se găsesc în unele cazuri, trec într'o formă care se atacă mai uşor decât forma iniţială compactă.

2. *Căutarea ionului de osmiu în amestecul de metale* [1]. După tratarea cu acid clorhidric se usucă, se aşează într'o nacelă pusă într'un tub greu fuzibil, care se încălzeşte într'un curent de bioxid de azot, la 300° C. Odată cu oxigenul, se antrenează şi oxidul de osmiu,, OsO_4, care este prins într'o soluţie de hidroxid de sodiu. Soluţiei i se adaugă acid clorhidric n şi se observă mirosul caracteristic de OsO_4.

Identificare: La soluţia clorhidrică [2]. care cuprinde OsO_4, se adaugă tiosulfat de sodiu, $Na_2S_2O_3$, şi se încălzeşte. Apare un precipitat brun de sulfură de osmiu, OsS_2.

3. *Tratarea restului aliajului.* Restul metalic [3] se amestecă cu clorură de sodiu şi se încălzeşte la 400° C, într'un curent de clor, după care se disolvă clorurile formate. Deobicei, printr'o singură topire, se obţine un rest neatacat, format din Ir şi Ru, rest care se poate analiza separat, dar mai practic este să se topească în câteva rânduri, pentru a se căpăta clorurile tuturor metalelor prezente. Cum, deobicei în aliajele de platină se găseşte şi aur, acest element se separă în primul rând.

4. *Căutarea ionului de aur, în soluţia* [4], *alături de* Pt, Ir, Ru, Pd, Rh. Se scutură soluţia clorhidrică cu eter şi, în pătura eterică, se separă clorura aurică ca $H[AuCl_4]$.

Identificare: Soluţia eterică [5] se concentrează pe baie până la îndepărtarea eterului; se disolvă, eventual, restul în puţină apă şi se adaugă clorură stanoasă, $SnCl_2$; formarea purpurei lui Cassius indică prezenţa aurului.

5. *Tratarea restului soluţiei.* Soluţia [6] din care s'a separat aurul se mai supune următorului tratament pentru îndepărtarea unor metale comune: soluţia eterică se încălzeşte pe o baie de apă, pentru a se îndepărta eterul, apoi se adaugă acetat de amoniu şi acid formic, când are loc reducerea la metale. Metalele se filtrează din soluţie, se tratează cu acid clorhidric la cald şi se filtrează din nou restul neatacat. In soluţia clorhidrică, se găsesc elementele comune, iar restul insolubil este format din elementele rare, care se topesc după uscare cu clorură de sodiu în curent de clor; se repetă această operaţie, până ce tot restul insolubil în apă este solubilizat. Astfel, se obţine o soluţie apoasă, în care se găsesc cloruri de Pt, Ir, Ru, Rh şi Pd.

6. *Căutarea ionului de platină, în soluţia* [6] *alături de* Ir, Ru, Rh, şi Pd. Se concentrează soluţia, la un volum mic şi se saturează cu clorură de amoniu. Se separă un precipitat galben-roşu, format din:

$$(NH_4)_2[PtCl_6]\ ;\ (NH_4)_2[IrCl_6]\ ;\ (NH_4)_2[RuCl_6]$$

In soluţie es găsesc următoarele două combinaţii:

$$\underbrace{[PdCl_4]^{2-} + 2NH_4^+} \text{ şi } \underbrace{[RhCl_6]^{3-} + 3NH_4^+}$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul [7] format din cloruri complexe de Pt, Ir şi Ru se disolvă în puţin amestec $3HCl + 1HNO_3$, se adaugă clorhidrat de hidroxilamină, ($HCl.NH_2OH$), se lasă să se răcească şi se precipită din nou cu clorură de amoniu. Se filtrează precipitatul galben, cristalin, format din $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Iridiul şi ruteniul, sub acţiunea hidroxilaminei (NH_2OH), s'au redus dela ioni tetravalenţi la ioni trivalenţi, ale căror cloruri complexe de amoniu sunt solubile în apă.

Identificare: Precipitatul [9] galben de cloroplatinat de amoniu, calcinat, lasă un rezidiu de platină.

7. *Căutarea ionului de ruteniu în soluţia* [10] *alături de* Ir. Ruteniul şi iridiul se află în mersul analizei împreună şi anume: ei pot să se afle ca metale în restul neatacat prin topirea cu clorură de sodiu în curent de clor. Pentru a se aduce în soluţie metalele acestea, se topesc cu hidroxid de potasiu şi azotat de potasiu.

Aceste elemente pot să se găsească sub formă de clorocomplecşi de amoniu, în precipitatul [7]. Aceasta se poate constata, deoarece în cazul platinei singure, precipitatul este galben. Când însă se găsesc şi sărurile de iridiu şi ruteniu, precipitatul este colorat închis. Cea mai mare cantitate de iridiu şi ruteniu se găseşte în soluţia [10] după reducerea de hidroxilamină, care reduce numai iridiul şi ruteniul, fără a reduce şi platina. Soluţia [10] se evaporă la uscare, rezidiul se încălzeşte într'un curent de hidrogen, având loc reducerea ionilor de Ir şi Ru la metale. Se pun metalele într'o capsulă de argint şi se topesc cu hidroxid şi azotat de potasiu. După răcire, se disolvă în apă şi se filtrează precipitatul brun-negru de hidroxid de iridiu, $Ir(OH)_3$.

In soluţia [12] se găseşte ruteniul, ca rutenat K_2RuO_4.

Identificare: Se saturează soluţia, la rece, cu clor şi se distilă într'o retortă. Se prind vaporii în acid clorhidric disolvat în alcool. O coloraţie galbenă indică prezenţa ruteniului, care se mai poate verifica dacă se adaugă la soluţia [12] amoniac şi tiosulfat de sodiu. O coloraţie roşie-violet indică prezenţa ruteniului.

8. *Căutarea ionului de iridiu, în precipitatul de* $Ir(OH)_3$. Se amestecă precipitatul uscat [13] cu clorură de sodiu, se încălzeşte într'un curent de clor. Masa se disolvă în apă şi se saturează cu clorură de amoniu. Un precipitat negru indică prezenţa iridiului.

9. *Căutarea ionului de rodiu, în soluţia* [8] *alături de* Pd. Se evaporă încet la uscare soluţia [8] cu un exces de amoniac, iar rezidiul se cristalizează din amoniac diluat şi cald. După răcire, apar cristale galbene de $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Precipitatul se filtrează.

Identificare: Se topeşte o parte din precipitatul [11] cu clorură de sodiu, în curent de clor; se disolvă în apă şi se obţine o coloraţie roz-roşie. In soluţie, nu se obţine un precipitat cu clorură de amoniu.

10. *Căutarea ionului de paladiu în soluţia* [14]. După separarea pentamminei de rodiu, soluţia conţine $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Ea se saturează cu acid clorhidric, când cristalizează diammina: $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$. Se filtrează precipitatul [15] al diamminei, se usucă, se arde într'un curent de hidrogen după care, rămâne un rest de paladiu metalic. Acesta se disolvă în acid azotic concentrat şi se evaporă cu precauţie.

Identificare: Se adaugă apă şi o soluţie de cianură mercurică. Obţinerea unui precipitat galben indică prezenţa paladiului.

Scanned with OKEN Scanner

c) Separarea unor elementelor rare

Pt, Au, Mo, Se, Te

Aceste elemente precipită cu hidrogen sulfurat, un amestec de sulfuri şi metal: PtS_2, Au_2S_3, MoS_3, Se, Te.

Separarea se face conform schemei 11.

Prin tratare cu sulfură de amoniu toate precipitatele se disolvă, în urma formării sulfosărilor solubile, sau a simplei disolvări ca în cazul selenului şi telurului. La soluţia [3] se adaugă acid acetic până la reacţie acidă, când se precipită sulfurile, selenul şi telurul. Se filtrează precipitatul [4] şi se încălzeşte cu 2—4 ml de acid clorhidric concentrat (fumans) şi clorat de potasiu. Dacă platina este prezentă, soluţia este de culoare galbenă.

1. Căutarea ionului de platină, în soluţia [5] *care cuprinde* Pt, Au, Se, Mo, Te. Se evaporă soluţia clorhidrică [5] aproape de uscare; se adaugă clorură de potasiu apoi peste tot precipitatul se adaugă puţină apă, ca să se disolve partea solubilă. Rămâne precipitatul [6], galben, hexaclorplatinatul de potasiu $K_2[PtCl_6]$, care se spală cu o soluţie concentrată de clorură de potasiu.

Identificare: Precipitatul [6] galben, calcinat, lasă un rezidiu cenuşiu, format din platină metalică şi clorură de potasiu. Se disolvă în apă, se filtrează platina metalică şi în soluţie se caută ionul Cl^- cu azotat de argint.

2. Căutarea ionului de aur, în soluţie [7] *care cuprinde* Au, Se, Mo, Te. La soluţia [7] se adaugă o soluţie saturată de acid oxalic, până la reacţie acidă. Se separă aurul metalic, sub forma unui precipitat roşu [8].

Identificare: Aurul sub formă de precipitat roşu, este insolubil în acid azotic.

3. Căutarea ionului de selen în soluţia [9] *alături de* Mo şi Te. Soluţia [9] obţinută după filtrarea aurului, se evaporă aproape de uscare şi se reia cu 1 ml acid clorhidric concentrat. Se adaugă 0,05—0,1 g sulfit de sodiu solid, se agită şi se mai adaugă puţin sulfit. In aceste condiţii, se obţine un precipitat roşu [10] de selen metalic. Se lasă 5 min. să stea, apoi se filtrează.

Identificare: Miros specific de ridichi putrede.

4. Căutarea ionului de telur, în soluţia [11], *alături de* Mo. Soluţia [11], obţinută prin separarea selenului, se diluează cu acelaşi volum de apă şi se adaugă câteva picături dintr'o soluţie de iodură de potasiu şi puţin sulfit de sodiu. In aceste condiţii, se obţine un precipitat negru [12] de telur, care se filtrează.

Identificare: Se disolvă telurul în acid sulfuric concentrat şi se obţine o coloraţie roşie; prin diluare cu apă, se precipită o pulbere neagră de telur. In acelaşi condiţii, selenul se disolvă cu o coloraţie verde, apoi, prin diluare, precipită o pulbere roşie.

5. Căutarea ionului de molibden în soluţia rămasă [13]. Se fierbe soluţia după separarea telurului, pentru îndepărtarea complectă a bioxidului de sulf. Se lasă să se răcească, se adaugă sulfocianură de potasiu şi un reducător ($SnCl_2$, sau Zn şi HCl, etc.); se formează o coloraţie roşie [14], caracteristică $K_3[Mo(SCN)_6]$.

Identificare: Se agită soluţia cu eter; acesta se colorează în roşu caracteristic.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA Nr. 11

pentru separarea Pt, Au, Mo, Se și Te

Componenții soluției					
	1	Pt^{4+}	Au^{3+}	Se^{4+}	Te^{4+}	Mo^{6+} 1
Se saturează soluția clorhidrică 1 cu H_2S	2	PtS_2	Au_2S_3	Se	Te	MoS_3 2
Precipitatul 2 de sulfuri se dizolvă în $(NH_4)_2S$.	3	PtS_3^{2-}	AuS_2^-	solubil	solubil	MoS_4^{2-} 3
La soluția 3, a sulfosărurilor se adaugă $CH_3 \cdot COOH$ până la reacție acidă.	4	PtS_2	Au_2S_3	Sa	Te	MoS_3 4
Se încălzește precipitatul 4 cu HCl și $KClO_3$.	5	$[PtCl_6]^{2-}$	$[AuCl_4]^-$	Se^{4+}	Te^{4+}	MoO_2^{2+} 5
La soluția 5 concentrată se adaugă KCl.	6	$K_2[PtCl_6]$ r. i.	7	Au^{3+}	Se^{4+}	Te^{4+}	MoO_2^{2+} 7
Se saturează soluția 7 cu $C_2O_4H_2$.	8	Au r. i.	9	Se^{4+}	Te^{4+}	MoO_2^{2+} 9
Se concentrează soluția 9 se adaugă 10 ml HCl conc. și 0,2 g Na_2SO_3.	10	Se r. i.	11	Te^{4+}	MoO_2^{2+} 11
Se diluează soluția 11 cu apă și se adaugă KJ	12	Te r. i.	13	MoO_2^{2+}
Se fierbe soluția 13 și se adaugă KSCN și Zn + HCl.	14	$[Mo(SCN)_6]^{3-}$ r. i.

Scanned with OKEN Scanner

d) Grupa sulfurii de amoniu

O sistematică analitică pentru elementele rare din această grupă, analoagă separărilor de până acum, nu este o urmare a proprietăţilor acestor elemente, care sunt accentuat diferite. Se studiază însă cazuri speciale de separare după problemele pe care le oferă mineralele naturale. Astfel există cazul analizei

SCHEMA Nr. 12

pentru separarea Ti, Be, U

Componenţii soluţiei	UO_2^{2+}	Ti^{4+}	Be^{2+}
	|		|1
Se adaugă $(NH_4)_2S$ la soluţia amoniacală |1|	UO_2S brun	$Ti(OH)_4$ alb	$Be(OH)_2$ alb
	|2|		|2
Se disolvă precipitatul |2| în HCl 2n	UO_2^{2+}	Ti^{4+}	Be^{2+}
	|3|		|3
Se concentrează soluţia |3| şi se adaugă H_2O_2 şi KOH în exces	$K_2U_2O_7$	TiO_3^{2-}	$[Be(OH)_4]^{2-}$
	|4| r. i.	|5|	|5
	Se adaugă H_2SO_3 la soluţia |5|, se încălzeşte, se adaugă NH_4OH şi 1 g $NaHCO_3$	Ti^{3+}	$[Be(OH)_4]^{2-}$
		|6| r. i.	|7|
		Se acidulează soluţia |7| şi se adaugă NH_4OH	$Be(OH)_2$
			|8| r. i.

unui amestec conţinând Be, Ti, U. Separarea lor se face conform schemei 12.

Aceste elemente se găsesc precipitate cu ionul S^{2-} în mediu alcalin ca: $Ti(OH)_4$, $Be(OH)_2$, UO_2S.

1. Căutarea ionului de uran, în soluţia \|1\| *alături de* Ti, Be. Precipitatul \|2\| se disolvă la fierbere în acid clorhidric pentru eliminarea hidrogenului sulfurat. Se lasă să se răcească, se adaugă apă oxigenată şi hidroxid de potasiu în exces şi se încălzeşte puţin. Uranul precipită ca $K_2U_2O_7$, obţinându-se precipitatul \|4\|.

Identificare: Precipitatul filtrat se disolvă în acid clorhidric, apoi se adaugă ferocianură de potasiu şi se obţine un precipitat roşu-brun.

2. Căutarea ionului de titan, în soluţia \|5\| de Ti şi Be. Soluţia alcalină, rămasă dela separarea uranului, se acidulează slab cu acid clorhidric. In prezenţa titanului, se obţine o coloraţie galbenă-portocalie de acid pertitanic.

Identificare: La o porţiune din soluţia clorhidrică se adaugă un grăunte de zinc; apare o coloraţie violetă, în urma reducerii titanului la ion trivalent.

3. Căutarea ionului de beriliu, în soluţia \|5\| de Be şi Ti. In prezenţă de cantităţi mici de titan, se poate căuta beriliu, direct dintr'o precipitare cu amoniac, după prealabila acidulare şi reducere cu H_2SO_3 a titanului, când

Scanned with OKEN Scanner

beriliul se separă ca $Be(OH)_2$. In prezenţă de mult titan, se adaugă la soluţie acid sulfuric în picături, până la decolorare. Se îndepărtează bioxidul de sulf prin fierbere, se neutralizează exact cu amoniac, se diluează la 10 ml, se adaugă la rece 1 g bicarbonat de sodiu, se fierbe un minut, se răceşte şi se filtrează. In filtrat se găseşte beriliul şi porţiuni foarte mici de titan.

Identificare: Se adaugă puţină apă oxigenată şi apoi amoniac; se obţine precipitatul alb de $Be(OH)_2$, [8].

4. *Căutarea titanului, direct dintr'un mineral.* Se amestecă mineralul în pulbere şi de mai multe ori cantitatea de clorură de sodiu şi câteva grame de sulfat acid de sodiu şi se topesc împreună. Se tratează masa cu apă rece şi se filtrează. Soluţia apoasă serveşte la identificarea titanului. In acest scop, se adaugă apă oxigenată; se obţine o culoare roş-brună; apoi se reduce cu zinc şi acid clorhidric, obţinându-se o culoare violetă, în urma formării ionului Ti^{3+}.

c) Căutarea elementelor ai căror oxizi au caracter bazic

(Th, Ce, La, Dy, Y, Er, Zr, Be)

Această separare se face conform schemei 13.

Dacă oxizii nu se disolvă integral în acid clorhidric sau azotic, se topesc cu sulfat acid de potasiu. Din soluţie se separă grupa acidului clorhidric şi a hidrogenului sulfurat. In urmă, se neutralizează cu amoniac şi se precipită cu sulfură de amoniu. Se filtrează precipitatul şi se spală cu apă cu sulfură de amoniu. Se aduce precipitatul [2] într'o capsulă şi se adaugă 2—3 ml acid clorhidric (puţin mai concentrat decât cel diluat obişnuit). Se lasă sub acţiunea acidului, 5—10 minute maximum. Este necesar un acid clorhidric mai concentrat, pentru a disolva oxizii care trec uşor în forme mai greu solubile. Se îndepărtează hidrogenul sulfurat prin fierbere, se filtrează dacă este necesar, iar soluţia fierbinte [3] se toarnă în acid oxalic fierbinte. Se lasă să se răcească; se obţine un precipitat [4], format din oxalaţii de Th, Ce, La, Dy, Y, Er, iar în soluţia [12] se găsesc oxalaţii de zircon şi beriliu solubili.

Precipitatul [4] de oxalaţi se usucă şi se calcinează. Oxizii coloraţi se disolvă în puţin acid azotic, adăugându-se şi puţin alcool, pentru a reduce ionul de ceriu tetravalent la ion trivalent. Soluţia [5] se evaporă la uscare şi se adaugă sulfat de potasiu în exces şi se lasă astfel peste noapte. Se formează sulfaţii dubli [6] greu solubili de Th, Ce, La, Dy şi K, iar în soluţia [11] se găseşte Y şi Er.

Reacţiile de identificare ale elementelor din această grupă sunt cuprinse în tabela 33.

1. *Căutarea ionului de thoriu, în precipitatul* [6] *de sulfaţi* de K şi Th, Ce, La, Dy. Se disolvă precipitatul în acid azotic diluat, iar excesul de acid se neutralizează şi se adaugă, în picături, o soluţie 10% de apă oxigenată. Thoriul se separă ca $Th(OH)_3OOH$, precipitat alb gelatinos.

2. *Căutarea ionului de ceriu în soluţia* [8] de Ce, La şi Dy. Soluţia rămasă dela separarea thoriului se evaporă la uscare şi se calcinează. Oxizii se disolvă în puţin acid clorhidric, apoi se adaugă hidroxid de sodiu în mic exces şi se trece un curent de clor, până la saturare. Apare un precipitat [9] de $Ce(OH)_4$.

Identificare. Se filtrează precipitatul galben, se spală şi se disolvă în acid azotic diluat. Se adaugă amoniac, până la reacţia alcalină şi apoi apă oxigenată; se obţine un precipitat roşu-brun de $Ce(OH)_3 \cdot OOH$.

SCHEMA Nr. 13

pentru separarea pământurilor cu oxizii solubili în acizi

Componenții soluției	Th^{4+} |1|	Ce^{3+}	La^{3+}	Dy^{3+}	Y^{3+}	Er^{3+}	Zr^{4+}	Be^{2+} |1|	—
Soluția |1| se precipită cu $(NH_4)_2S$	$Th(OH)_4$ |2|	$Ce(OH)_3$	$La\begin{matrix}NO_3\\(OH)_2\end{matrix}$	$Dy(OH)_3$	$Y(OH)_3$	$Er(OH)_3$	$Zr(OH)_4$	$Be(OH)_2$ |2|	—
Precipitatul |2| se dizolvă în HCl conc.	Th^{4+} |3|	Ce^{3+}	La^{3+}	Dy^{3+}	Y^{3+}	Er^{3+}	Zr^{4+}	Be^{2+} |3|	—
Soluția |3| se tratează cu $C_2O_4H_2$	$Th(C_2O_4)_2$ |4|	$Ce_2(C_2O_4)_3$	$La_2(C_2O_4)_3$	$Dy_2(C_2O_4)_3$	$Y_2(C_2O_4)_3$	$Er_2(C_2O_4)_3$ |4|	Zr^{4+} |12|	Be^{2+}	—
Precipitatul |4| se dizolvă în HNO_3 și puțin alcool.	Th^{4+} |5|	Ce^{3+}	La^{3+}	Dy^{3+}	Y^{3+}	Er^{3+} |5|	$Zr_3(PO_4)_4$ |13| r. i.	Be^{2+} |14| r. i.	Se adaugă Na_2HPO_4 la soluția |12|
La soluția |5| se adaugă K_2SO_4 în exces.	$K_2[Th(SO_4)_3]$, |6|	$K_3[Ce(SO_4)_3]$,	$K_3[La(SO_4)_3]$	$K_3[Dy(SO_4)_3]$ |6|	Y^{3+} |11| r. i.	Er^{3+} r. i.			In soluția |14| se îndepărtează H_3PO_4 și se identifică Be.
Precipitatul |6| se dizolvă în HNO, se neutralizează soluția și se adaugă H_2O_2	$Th(OH)_3 \cdot OOH$ |7| r. i.	Ce^{3+} |8|	La^{3+}	Dy^{3+}					
Soluția |8| evaporată la uscare și dizolvată în HCl, se tratează cu NaOH și se trece un curent de Cl_2.		$Ce(OH)_4$ |9| r. i.	La^{3+} |10| r. i.	Dy^{3+} r. i.					

Reacţii de diferenţiere a pământurilor rare

Reactiv Ion	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Pământuri cerice afară de ceriu	Pământuri ytrice	Zn^{4+}	Th^{4+}
OH^-	$Ce(OH)_3$ se oxidează la aer în $Ce(OH)_4$	$Ce(OH)_4$ galben	$X(OH)_3$	$X(OH)_3$	$Zr(OH)_4$	$Th(OH)_4$
CO_3^{2-}	$Ce_2(CO_3)_3$ greu solubil în exces; carbonatul se oxidează la aer în $(CeOH)_2(CO_3)_3$	solubil	$X_2(CO_3)_3$ greu solubil în exces carbonat dublu	ca şi ceriul, carbonaţi dubli mai uşor solubili	$Zr(OH)_4$ solubil în $(NH_4)_2CO_3$	soluţia hidrolizează puternic; carbonaţi bazici, greu solubili
SO_4^{2-}	$Ce_2(SO_4)_3 + xH_2O$ sulfaţii dubli, greu solubili	sulfaţi şi sulfaţi dubli solubili; sulfaţi bazici, greu solubili	ca şi Ce^{3+}	sulfaţi şi sulfaţi dubli, mai uşor solubili ca şi Ce^{3+}	sulfaţi bazici şi cei dubli cu potasiu, greu solubili	$Th(SO_4)_2 + xH_2O$ şi sulfaţi dubli cu potasiu, greu solubili
$C_2O_4^{2-}$	$Ce_2(C_2O_4)_3$ greu solubil în acizi şi în $(NH_4)_2C_2O_4$	Se reduce la Ce^{3+}	ca şi Ce^{3+}	ca şi Ce^{3+}	$Zr(C_2O_4)_2$ solubil în exces şi în acizi tari.	$Th(C_2O_4)_2$ solubil în $C_2O_4(NH_4)_2$ foarae greu solubil în acizi
Reacţii specifice	$H_2O_2 + NH_3$: $Ce(OH)_4$ brun	coloarea soluţiei în galben până la roş; decolorarea prin acţiunea reducătorilor	spectru de absorbţie la Nd, Pr şi Sm	spectru de absorbţie la pământurile cerice	hârtia curcuma se îmbrunează în soluţiile acide	H_2O_2 în soluţii neutre şi slab acide; $Th_2O_7 + H_2O$. solubil în acizi tari; $Na_2S_2O_3$ tiosulfa bazic de thoriu

3. Căutarea ionului de dysprosiu, în soluţia [10] *care cuprinde* Dy şi La. După filtrarea ceriului, se acidulează o parte din soluţie şi se fierbe câteva minute, apoi se precipită cu acid oxalic. Se filtrează oxalaţii, se calcinează, se disolvă oxizii în acid azotic şi se observă banda de absorbţie a dydimului.

4. Căutarea ionului de lantan în soluţia [10] *alături de* Dy. Intr'o porţiune a soluţiei dela separarea ceriului, se adaugă puţin acid clorhidric apoi amoniac şi acid acetic; se formează un precipitat gelatinos, care se filtrează şi se mojarează cu apă şi puţin iod; se formează o coloare albastră frumoasă.

5. Căutarea ionului de erbiu, în soluţia [11] *de* Er şi Y. In prezenţă de erbiu, soluţia în care se mai găseşte şi ytriu arată bandele de absorbţie, caracteristice.

6. Căutarea ionului de ytriu, în soluţia [11] *de oxalaţi* de Y şi Er. In soluţie se efectuează reacţia cu acid florhidric, când se formează un precipitat alb de YF_3.

7. Căutarea ionului de zircon în soluţia [12] *de oxalaţi* de Zr şi Be. Soluţia se evaporă; se calcinează rezidiul pentru distrugerea oxalaţilor, apoi restul dela calcinare se disolvă în acid clorhidric. Dacă nu se disolvă complect, se topeşte restul insolubil cu sulfat acid de potasiu, se disolvă în apă şi se amestecă soluţiile. In această soluţie, se efectuează precipitarea în mod obişnuit cu amoniac şi sulfură de amoniu. In precipitat, se găseşte şi zirconul, sub formă de $Zr(OH)_4$. Precipitatul se tratează ca în cazul general al separării grupei sulfurii de amoniu, numai că se disolvă în acid clorhidric mai concentrat decât 2*n*. La soluţia acidă, se adaugă fosfat disodic, când precipită zirconiul. Reacţia este specifică pentru zirconiu.

8. Căutarea ionului de beriliu, în soluţia [14], *după separarea zirconiului.* După separarea zirconiului şi o eventuală îndepărtare a acidului fosforic, se precipită $Be(OH)_2$, adăugând amoniac soluţiei.

Intre aceste minerale, pot să fie prezente dintre elementele comune: Zn, Fe, Co, Ni, care pot fi căutate în precipitatul de oxalat după cum, în soluţie, lângă Be şi Zr, se pot găsi Cr, Al şi Mn. Deasemenea Ca, Sr, Ba şi Mg se pot găsi în precipitatul de oxalaţi.

Analiza trebue efectuată pentru elementele obişnuite, în prezenţa elementelor rare menţionate mai sus.

f) Căutarea elementelor rare ai căror oxizi au un caracter acid

Nb, Ta, Ti din grupa $(NH_4)_2S$
W, V, Mo, din grupa H_2S.

Datorită caracterului acid al acestor elemente, atunci când se găsesc în combinaţii greu solubile în acizi, se desagregă, topindu-le substanţe bazice cum este carbonatul de sodiu, cu sau fără adaus de azotat de potasiu, peroxid de sodiu şi hidroxid de sodiu. Sub acţiunea acidului azotic, în prezenţă de wolfram, se formează o combinaţie galbenă; în prezenţa vanadiului se formează produşi bruni. Oxidul brun de wolfram şi acidul molibdenic se disolvă în mare exces de acid. Singur acidul wolframic nu se disolvă.

WO_3 poate fi adus în soluţie prin adăugare de acid fluorhidric al cărui exces se îndepărtează prin evaporare cu acid sulfuric. Dacă soluţia rămasă după îndepărtarea acidului sulfuric până la degajare de vapori este brună, se adaugă puţin acid azotic şi se vaporă la uscare. După răcire, se adaugă

Scanned with OKEN Scanner

puţină apă şi se precipită aproape în întregime acidul wolframic. Dacă se găseşte niobiu şi tantal în mare cantitate, aceştia precipită deasemenea, mai ales dacă după diluare se încălzeşte soluţia.

Soluţia filtrată se acidulează cu acid clorhidric şi se trece un curent de hidrogen sulfurat, pentru a se încerca elementele prezente în soluţie. După filtrarea precipitatului format, se neutralizează cu amoniac şi se precipită cu sulfură de amoniu; se formează un tantalat de amoniu, acid niobic şi acid metatitanic.

1. *Căutarea ionului de tantal, în precipitat, alături* de Nb şi Ti. Se spală precipitatul, se pune într'o capsulă, se acoperă cu un amestec de 3% apă oxigenată şi acid clorhidric (3 : 1) şi se încălzeşte. Are loc o abundentă degajare de gaz şi se formează un precipitat de acid tantalic care se filtrează. Precipitatul se pune într'o capsulă de platină cu câţiva ml de acid fluorhidric concentrat; precipitatul se disolvă. Se adaugă 0,5—1 ml de acid azotic concentrat şi se evaporă la uscare. Rezidiul se ia cu acid fluorhidric, se adaugă 0,1 g carbonat de potasiu, se evaporă din nou la uscare şi se adaugă 2—3 ml de apă. Această soluţie se evaporă, până rămâne numai o picătură, două, când se adaugă încă 2—3 picături de apă şi se lasă 10 min în repaus. Dacă a apărut un precipitat, se disolvă la cald, în câteva picături de apă. In prezenţa tantalului, se separă un precipitat alb, greu, de oxifluorură de tantal, cu compoziţia: $2K_2TaF_7 . Ta_2O_5$.

Dacă se găseşte mult titan prezent, trebue să se aibă în vedere că $Ti(OH)_4$ nu a trecut complect în soluţie cu apă oxigenată şi acid clorhidric şi cum titanul formează o combinaţie greu solubilă de $K_2[TiF_6]$, se poate face o confuzie cu combinaţia greu solubilă de tantal. Diferenţa constă în faptul că oxifluorura de tantal este mai solubilă decât hexafluorura de titan.

2. *Căutarea ionului de niobiu, în soluţia care cuprinde* Nb şi Ti. Soluţia rămasă dela separarea tantalului se evaporă cu acid sulfuric, până la degajare de vapori albi, grei. Se lasă să se răcească, se diluează cu 3—4 picături de acid clorhidric concentrat şi 0,5—1 ml de apă.

O parte din soluţie se filtrează, printr'o pătură de zinc, fin granulat, într'o soluţie concentrată de clorură mercurică. Dacă nu apare un precipitat, înseamnă că în soluţie nu este niobiu.

Rezultatul pozitiv nu este însă atât de specific pentru Nb, căci îl mai dau Ti, V şi W.

In cazul reacţiei pozitive pentru Nb, se mai fac următoarele încercări pentru a se lămuri prezenţa Ti, V şi W.

Cea mai mare parte din soluţie se neutralizează cu amoniac. Precipitatul se filtrează, se desagregă cu carbonat de sodiu şi sulf. Se reia topitura cu apă; în soluţie se găsesc sulfosărurile de Mo, W şi V. Rezidiul se disolvă în acid fluorhidric, iar cu soluţia se lucrează ca pentru prima încercare. Obţinerea unui precipitat de clorură mercuroasă, indică, cu precizie prezenţa niobiului.

g) Analiza unui amestec, care cuprinde molibden wolfram şi vanadiu

Aceste elemente au destulă asemănare în ce priveşte proprietăţile analitice, dar au şi suficiente diferenţieri, astfel, încât problema identificării acestor elemente în aceeaşi soluţie nu este prea dificilă.

In cazul unei combinaţii greu solubile, se topeşte substanţa de analizat cu un amestec de carbonat de sodiu şi sulf.

Scanned with OKEN Scanner

1. Căutarea ionului de molibden alături de W şi V. Molibdenul se precipită în cea mai mare parte, cu hidrogen sulfurat ca sulfură, MoS_3, brună, iar soluţia se colorează în primul rând în albastru.

Cum precipitarea are loc cu timpul, molibdenul se va găsi şi la grupa următoare a sulfurii de amoniu şi anume în filtratul sulfurilor, deoarece MoS_3 este solubilă în sulfura de amoniu. Din această cauză, ar putea fi confundat cu Ti, în comportarea faţă de apa oxigenată şi acidul clorhidric. Diferenţa o constitue faptul că molibdenul dă o coloraţie galbenă mult mai ştearsă decât coloraţia caracteristică, galbenă-portocalie intensă, obţinută pentru Ti.

Când precipitarea molibdenului cu hidrogen sulfurat nu a fost totală, soluţia dela precipitarea cu sulfură este brună. La această soluţie se adaugă acid clorhidric şi se precipită sulfura, MoS_3, brună.

Identificare. Se separă precipitatul acesta şi cel obţinut cu hidrogen sulfurat şi se spală obişnuit.

Precipitatele se pun într'o capsulă, se adaugă 3—4 ml de amestec $3HCl + 1HNO_3$; acesta se disolvă complect; soluţia se concentrează şi se execută reacţia cu sulfocianura de potasiu în mediul reducător de zinc şi acid clorhidric.

2. *Căutarea ionului de vanadiu alături* de Mo şi W. Vanadiul nu se separă în mediu acid cu ionul S^{2-}, dar are loc reducerea la combinaţii de divanadil $V_2O_4^{4-}$ care sunt colorate în albastru. Dacă însă un curent de hidrogen sulfurat este trecut în mediu amoniacal, soluţia se colorează în roşu, datorită sulfosării solubile. La această soluţie se adaugă acid sulfuric şi se precipită sulfura de vanadiu, V_2S_5. Se disolvă sulfura după separarea ei din soluţie, în apă oxigenată şi acid clorhidric şi se obţine o coloraţie roşie închisă.

3. Căutarea ionului de wolfram, alături de Mo şi V. Wolframul se separă, în cea mai mare parte, ca acid wolframic, la tratarea materialului desagregat cu apă şi acid sau cu acid diluat.

Trecând hidrogen sulfurat în soluţia acidă, nu se precipită o sulfură în mediu acid; aceasta nu se găseşte nici în precipitatul obţinut prin precipitarea cu sulfură de amoniu. La această soluţie se adaugă acid; formarea unui precipitat brun indică prezenţa wolframului. Precipitatul, filtrat şi spălat, este pus într'o capsulă şi se adaugă amestecul $3HCl + 1HNO_3$. In prezenţa sulfurii de wolfram, se separă acidul wolframic galben. Dacă în prezenţă s'ar găsi molibden şi vanadiu, sulfurile respective ar trece în soluţie; apariţia precipitatului galben va indica prezenţa wolframului.

Identificare. Se filtrează precipitatul galben, se tratează cu acid clorhidric. Se evaporă la uscare, apoi se adaugă zinc şi acid clorhidric. In prezenţa wolframului, se formează o culoare albastră.

CAPITOLUL XXII

SEPARAREA ANIONILOR

Analiza pentru căutarea anionilor cuprinde două părţi la fel de importante:

— O serie de probe preliminare pentru adunarea de cât mai multe indicaţii.

— Analiza propriu zisă în soluţie.

Căutarea anionilor se face numai după ce s'a terminat analiza pentru găsirea cationilor şi după ce se cunosc cu precizie, care sunt cationii prezenţi.

Scanned with OKEN Scanner

După terminarea analizei pentru găsirea cationilor, se controlează acele probe din încercările preliminare care nu au fost prea precise şi care constitue indicaţii foarte preţioaes pentru identificarea unor anioni.

Se mai recomandă, ca înainte de a se începe analiza pentru căutarea anionilor, să se repete chiar unele dintre probele preliminare şi anume cele utile în identificarea acizilor a căror prezenţă necesită operaţii speciale în analiză sau, cele care constitue singurele reacţii de identificare pentru unii acizi.

Dintre aceste probe fac parte următoarele:

— Căutarea carbonaţilor cu acid sulfuric, care este singura probă de identificare, deoarece carbonaţii se distrug în cursul analizei, prin operaţiile de neutralizare.

— Căutarea acidului silicic cu perla de fosfat. In prezenţa acidului silicic, se recomandă să se transforme, prin evaporări succesive cu acid clorhidric, acidul silicic gelatinos în, SiO_2, cristalin. Sub această formă, el se poate uşor separa, cantitativ, din soluţie, printr'o simplă filtrare şi spălare cu apă.

Aceeaşi separare se recomandă să se facă şi în soluţia pentru căutarea cationilor, deoarece precipitarea acidului silicic la orice neutralizare sau adăugare de electrolit, îngreuiază analiza, prin apariţia acestui precipitat gelatinos.

— Căutarea sulfurilor, prin tratare cu acid sulfuric diluat, identificându-se gazul degajat după miros sau cu hârtia de acetat de plumb.

— Căutarea acidului cianhidric, care se face încălzind substanţa primitivă în soluţie concentrată, sau direct substanţa solidă cu acid clorhidric diluat.

Cianurile simple se descompun cu degajare de acid cianhidric (atenţie, otrăvitor). Deasupra eprubetei din care se degajă acid cianhidric se pune o hârtie de filtru, îmbibată cu o soluţie alcalină de acid tartric şi sulfat feros. După câtva timp de acţiune a gazului asupra hârtiei indicator, se picură pe hârtie acid clorhidric şi o picătură de clorură ferică. O coloraţie albastră de ferocianură ferică $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ indică prezenţa acidului cianhidric, respectiv a cianurilor simple în amestecul de analizat.

După ce au fost refăcute aceste probe preliminare, în continuare, se urmăreşte solubilitatea substanţei de analizat.

Stabilindu-se solubilitatea substanţei de analizat, se obţin alte indicaţii noi asupra acizilor prezenţi, în funcţie de metalele prezente, care se cunosc. Astfel se pot stabili clasele de săruri care ar putea fi prezente.

Ţinându-se seama de cationii prezenţi şi de solubilitatea substanţei de analizat, se disting următoarele cazuri de analiză, în căutarea anionilor:

a) Substanţa de analizat nu conţine metale grele

1. Substanţa este solubilă în apă. In acest caz, se încearcă reacţia soluţiei cu hârtie indicator (turnesol);

— O reacţie alcalină indică prezenţa sărurilor alcaline ale acizilor slabi; sunt deci prezenţi: boraţi, nitriţi, fosfaţi secundari şi terţiari, sulfuri, sulfosăruri, silicaţi, etc., sau chiar hidroxizi sau oxizi.

— O reacţie acidă indică acizi liberi şi unele săruri acide.

— O reacţie neutră indică prezenţa restului de săruri, formate dintr'un acid tare şi o bază tare.

In absenţa metalelor grele, analiza pentru căutarea anionilor se efectuează direct în soluţie, după aducerea la reacţie neutră, cu acid acetic dacă soluţia este alcalină, sau cu carbonat de sodiu dacă soluţia este acidă.

Acidul azotic se caută direct în soluţie, înainte de neutralizarea cu acid acetic.

Scanned with OKEN Scanner

b) Substanţa de analizat conţine şi metale grele

1. Substanţa este solubilă în apă sau acizi diluaţi şi nu are acizi organici (nu a fost carbonizare în tub închis). In acest caz, metalele grele se separă din soluţie în mod obişnuit cu carbonat de sodiu. Dacă sunt prezente şi săruri de amoniu, soluţia se încălzeşte cu carbonat de sodiu până la eliminarea completă a amoniacului şi numai după aceea se filtrează, şi se caută acizii în extractul carbonic.

2. Substanţa este solubilă în apă şi acizi diluaţi, dar cuprinde acizi organici ficşi. In acest caz, metalele grele se îndepărtează prin fierbere cu carbonat de sodiu, iar extractul carbonic serveşte la căutarea anionilor.

3. Substanţa nu este solubilă în apă, dar este uşor solubilă în acizi diluaţi. In acest caz, sunt prezenţi numai acizii din grupa a III-a şi a IV-a analitică. Analiza nu se efectuează în soluţie direct, ci după îndepărtarea metalelor prezente prin carbonat de sodiu. In acest scop, se fierbe substanţa solidă cu o soluţie de carbonat de sodiu; în soluţie trec toţi acizii ca săruri de sodiu. Singur acidul fosforic rămâne în precipitat. Acidul fosforic a fost identificat anterior prin reacţia cu molibdat de amoniu, la proba care se efectuează înainte de precipitarea grupei sulfurii de amoniu.

Din soluţia obţinută la fierberea cu carbonat de sodiu, prin filtrarea precipitatului obţinut, se neutralizează o mică porţiune cu acid azotic; în acesta se va căuta acidul acetic. Cea mai mare parte se neutralizează cu acid acetic; în acesta se vor căuta ceilalţi acizi prezenţi. Se preferă o neutralizare cu acid acetic care este un acid slab, faţă de acidul azotic, acid tare, deoarece un mic exces de acid slab nu influenţează accentuat solubilitatea sărurilor, care servesc la identificarea anionilor. Indicatorul întrebuinţat pentru luarea reacţiei neutre este turnesolul în soluţie sau hârtia indicator de turnesol.

4. Substanţa nu este solubilă în acizi concentraţi. In cazul acesta, după cationul prezent şi din probele preliminare, se deduce clasa de săruri prezente, şi se stabileşte fondantul necesar, pentru a se aduce amestecul în soluţie. Pentru cazul când metalul greu este argintul, halogenurile de argint greu solubile, se reduc cu zinc şi acid sulfuric la argint metalic care se filtrează; în soluţia sulfurică se caută anionii.

Dacă în acelaşi amestec s'a găsit şi Pb, se fierbe substanţa cu carbonat de sodiu, se filtrează carbonatul de plumb format şi în soluţie se caută acidul sulfuric.

Dacă substanţa este parţial solubilă în apă, parţial în acizi şi are un rest greu solubil, se efectuează analiza pe cele trei porţiuni, pentru coordonarea rezultatelor, în vederea cunoaşterii cât mai de aproape a compoziţiei.

Datele adunate prin încercările menţionate până acum au scopul de a furniza cât mai multe indicaţii asupra diferiţilor acizi. Aceste date sunt necesare, din cauza imposibilităţii de a se obţine o separare a anionilor atât de riguroasă cum este separarea cationilor.

Analiza pentru căutarea anionilor se face în extractul carbonic, după îndepărtarea metalelor grele. Această separare se face în toate cazurile, afară de cel când sunt prezente numai metalele alcaline.

Scanned with OKEN Scanner

B. GRUPELE ANALITICE ALE ANIONILOR

Analiza anionilor în soluţie are la bază tot o separare în grupe analitice. Dacă o separare în grupe se poate face, izolarea până la ultimul acid nu se poate face în toate cazurile. Acizii dintr'o grupă analitică sau uneori din mai multe grupe, cuprind anioni cu proprietăţi foarte asemănătoare, ceeace nu mai permite o izolare a lor. Identificarea prin reacţii specifice se face fără a fi izolaţi.

Reactivii care servesc la separarea acizilor în grupe analitice sunt în genere cationi, care formează cu anionii combinaţii greu solubile, uneori şi colorate.

Dintre cationii care ar putea servi la separarea anionilor în grupe analitice, ionul de argint (Ag^+) şi ionul bariu (Ba^{2+}), întrebuinţaţi paralel, formează o serie de combinaţii cu solubilităţi diferite în apă şi în acid diluat. Proprietăţile lor diferite sunt cuprinse în tabela 34. Ele permit o separare a anionilor în 7 grupe analitice (conform tabela 35).

Tabela 34

Reacţii caracteristice ale anionilor şi anomaliile lor

Ionul de cercetat	Reacţii	Reacţie caracteristică	Ionii care împiedică reacţia
Cl^-	$HNO_3 + AgNO_3$	Precipitat alb de de AgCl	ClO^- CN^- $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ SCN^-
ClO_3^-	$NaOH$ + aliaj Dewarda + + HNO_3 + $AgNO_3$	Precipitat alb de AgCl	ClO^- şi toţi anionii cari precipită cu Ag^+
ClO_4^-	Se neutralizează cu $CH_3 \cdot COOH$ + KCl + alcool	Precipitat cristalin de $KClO_4$	—
Br^-	$HCl + Cl_2 + CS_2$	Coloraţie brună de Br_2	Reducători, NO_2^-
J^-	$HCl + Cl_2 + CS_2$	Coloraţie violetă de J_2	Reducători
JO_3^-	H_2SO_3	Coloraţie violetă de J_2	—
S^{2-}	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	Coloraţie violetă	Ionii care dau sulfuri greu solubile
SO_3^{2-}	Se neutralizează cu $CH_3 \cdot COOH$ $Na_2[Fe(CN_5)NO] + ZnSO_4$	Coloraţie roşie	S^{2-}
$S_2O_3^{2-}$	HCl la fierbere	Separare de sulf	S_x^{2-}

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 34 (continuare)

Ionul de cercetat	Reacții	Reacție caracteristică	Ionii care împiedică reacția
SO_4^{2-}	$HCl + BaCl_2$	Precipitat alb de $BaSO_4$	F^-, $[SiF_6]^{2-}$ S_x^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
NO_2^-	H_2SO_4 diluat + $FeSO_4$	Inel brun de $(FeSO_4)_x(NO)_y$	S_x^{2-} SO_3^{2-} $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ SCN^-
NO_3^-	H_2SO_4 concentrat + + $FeSO_4$	Inel brun de $(FeSO_4)_x(NO)_y$	ClO_3^- Br^-, J^- NO_2^-
BO_3^{3-}	H_2SO_4 concentrat + + $CH_3 \cdot OH$	Flacără verde	Borosilicat
$CH_3 \cdot COO^-$	As_2O_3	Miros de cacodilat	—
$C_2O_4^{2-}$	$CH_3COOH + CaCl_2$ + + $KMnO_4$	Decolorare	—
$C_4H_4O_6^{2-}$	Se neutralizează cu CH_3COOH; $AgNO_3$ + + NH_4OH	Oglindă de argint	—
CN^-	$(NH_4)_2S_x + HCl$ + + $FeCl_3$	Colorație roșie de $Fe(SCN)_3$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ SCN^-
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$HCl + FeSO_4$	Albastrul lui Turnbull	NO_2^-
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$HCl + FeCl_3$	Albastru de Prusia	SCN^-
SCN^-	$HCl + FeCl_3$	Colorație roșie de $Fe(SCN)_3$	J^- S_x^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ NO_2^- F^-, PO_4^{3-} $C_2O_4^{2-}$ $C_4H_4O_6^{2-}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Scanned with OKEN Scanner

Grupele analitice ale anionilor
Reactivi: Ba^{2+} și Ag^{+}

Grupele analitice	Acizii	Caracterizarea grupei
I	HCl, HClO, HBr, $HClO_2$, HJ, HCN, HSCN, $H_3[Fe(CN)_6]$ $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$, HN_3	Sărurile de argint insolubile în HNO_3 Sărurile de bariu solubile în apă
II	H_2S, HNO_2, H_3PO_2, HNCO HCOOH, $CH_3 \cdot COOH$	Sărurile de argint greu solubile în apă dar solubile în HNO_3 Sărurile de bariu solubile în apă
III	HJO_3 H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_3, H_2TeO_4, H_2MoO_4 H_3PO_3, HPO_3, $H_4P_2O_7$, H_3BO_3, H_2CO_3, $C_2O_4H_2$, tartric, citric	Sărurile de argint greu solubile în apă dar solubile în HNO_3 Sărurile de bariu greu solubile în apă, solubile în HCl
IV	HJO_4, $H_2S_2O_3$, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, H_3PO_4, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_3VO_4.	Sărurile de bariu greu solubile în apă, solubile în HCl Sărurile de argint colorate, greu solubile în apă, solubile în HNO_3
V	$HClO_3$, $HClO_4$, H_2MnO_4, $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, HNO_3.	Sărurile de argint solubile în apă. Sărurile de bariu solubile în apă.
VI	H_2SO_4, $H_2[SiF_6]$, HF.	Sărurile de bariu greu solubile în apă și acizi diluați. Sărurile de argint solubile în apă
VII	H_2WO_4, H_2SiO_3, $H_8Nb_6O_{19}$, $H_8Ta_6O_{19}$,	Săruri alcaline solubile. Acizi stabili la calcinare se separă cu HCl din săruri solubile în apă.

a) Indepărtarea metalelor grele

Analiza anionilor, în soluţie începe prin îndepărtarea metalelor grele. Această îndepărtare este necesară, pentrucă la căutarea anionilor apar reacţii secundare, datorite cationilor prezenţi, care falsifică reacţiile de identificare ale anionilor.

Pentru îndepărtarea metalelor grele, se procedează după cum urmează: Soluţia concentrată a substanţei de analizat sau suspensia substanţei de analizat, când aceasta este greu solubilă în apă, se fierbe cu un exces dintr'o soluţie concentrată de carbonat de sodiu. Prin această operaţie, toate metalele, începând cu cele alcalino-pământoase, se precipită sub formă de carbonaţi, carbonaţi bazici, sau hidroxizi şi fosfaţi, dacă în soluţie se află acid fosforic, iar în soluţie rămân anionii fixaţi la cationul Na . Fierberea se continuă circa 5 min., apoi se filtrează. Astfel se obţine extractul carbonic care serveşte la căutarea anionilor.

b) Reacţii secundare la precipitarea cu carbonat de sodiu

La prepararea extractului carbonic, trebue să se ţină seama de metalele grele prezente, deoarece unele metale grele determină la fierberea cu carbonat d sodiu, apariţia unor reacţii secundare, reacţii care nu trebue neglijate.

1. Reacţiile elementelor din grupa sulfurei de amoniu. Aluminiul, la fierbere cu carbonat de sodiu, determină trecerea în soluţie a ionului de Al^{+3}, sub formă de AlO_2^{2-} (mai bine $[Al(OH)_4]^-$), care nu jeneză căutarea anionilor. In cazul când, la neutralizarea soluţiei alcaline cu acid, se produce un precipitat de $Al(OH)_3$, acesta trebue filtrat.

Când în soluţie se găsesc ionii CrO_4^{2-} sau MnO_4^-, soluţia este galbenă sau violetă. Dacă sunt ambii (găsiţi la cationi), se fierbe soluţia cu acid clorhidric până la dispariţia culorii violete, în urma reducerii ionului MnO_4^- la Mn^{2+}. Soluţia rămâne colorată în portocaliu ($Cr_2O_7^{2-}$).

In cazul prezenţei simultane a ionului MnO_4^- şi Cl^-, la acidularea soluţiei se observă, o degajare de clor, în urma oxidării ionului Cl^-, la clor elementar.

Reducerea ionului permanganic are loc deasemenea, când se găseşte împreună ionul MnO_4^- şi ionul SO_3^{2-}.

Pentru identificarea acidului azotic, în prezenţa anionilor MnO_4^- şi CrO_4^{2-}, se reduc anionii din urmă, adăugându-se soluţiei, bioxid de sulf, în soluţie suficient de concentrată şi încălzind.

2. Reacţii datorite elementelor din grupa H_2S. Ionii de cupru, în prezenţa sărurilor de amoniu şi în prezenţa carbonatului de sodiu, pot trece în extractul carbonic ca ammină solubilă, albastră. In acest caz, se adaugă hidroxid de sodiu şi se fierbe pentru îndepărtarea amoniacului; ionii de cupru se precipită ca CuO, şi se îndepărtează prin filtrare. In urmă, filtratul se neutralizează cu acid acetic în mic exces.

Prin fierbere cu carbonat de sodiu, ionii de As, Sb, Sn, trec în soluţie ca: AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, SbO_2^-, SbO_4^{3-}. Neutralizând exact extractul carbonic, se precipită stibiul şi staniul ca hidroxizi, iar arsenul rămâne în soluţie ca arsenit sau arseniat, anioni care sunt găsiţi în grupa respectivă.

Astfel preparat, extractul carbonic va servi la căutarea anionilor.

3. Proba cu iodură de potasiu şi proba cu iod. Inainte de a se proceda la analiza de separare a anionilor în grupe analitice, se execută încă două probe,

pentru a se constata prezenţa acizilor oxidanţi sau reducători, în extractul carbonic. Aceste reacţii au tot un caracter de probă preliminară.

La efectuarea acestor reacţii se adaugă 1 ml acid clorhidric la extractul carbonic, până la reacţie accentuat acidă. Se împarte volumul în două şi se execută cele două probe.

— Unei părţi din soluţie i se adaugă o soluţie de iodură de potasiu în exces; colorarea soluţiei în galben (separarea de iod) este o indicaţie că în soluţie se găsesc acizi oxidanţi (tabela 36 coloana I).

— In a doua porţiune din soluţie se adaugă 1—2 picături dintr'o soluţie 0,1 m de iod în iodură de potasiu. Decolorarea soluţiei de iod indică prezenţa acizilor reducători în soluţie (tabela 36, coloana II).

Tabela 36

Căutarea acizilor oxidanţi sau reducători cu soluţie de iod

I	II
Acizi oxidanţi Separare de J din soluţia de KJ	Acizi reducători Decolarea soluţiei 0,1 *n* de J_2
$HClO_3$ — cloraţi	H_2S — sulfuri
$HOCl$ — hipocloriţi	H_2SO_3 — sulfiţi
$HBrO_3$ — bromaţi	$H_2S_2O_3$ — tiosulfaţi
HJO_3 — iodaţi	H_3PO_2 — hipofosfiţi
HNO_2 — nitriţi	H_3AsO_3 — arseniţi
H_2CrO_4 — cromaţi	H_3SbO_3 — stibiţi
$H_3[Fe(CN)_6]$ — fericianuri	
$HMnO_4$ — permanganaţi	
H_3AsO_4 — arseniaţi	
H_3SbO_4 — stibiaţi	
$H_2S_2O_8$ — persulfaţi	
H_2O_2 — apa oxigenată	

Prezenţa, în acelaşi timp, a acizilor reducători şi oxidanţi, în general, nu este posibilă, căci ei se influenţează reciproc.

c) Separarea acizilor din soluţie

Pentru separarea anionilor din soluţie, se neutralizează cu acid acetic excesul de carbonat din extractul carbonic; acesta se adaugă cu precauţie şi numai în mic exces. Se fierbe soluţia pentru îndepărtarea bioxidului de carbon. In această soluţie se vor căuta toţi acizii, afară de acidul acetic, pentru care se va pregăti, separat, un mic volum din extractul carbonic, neutralizat cu acid azotic.

Dacă, prin operaţia de neutralizare volumul soluţiei a crescut prea mult, acesta se concentrează la un volum mic; aceasta permite să se întrebuinţeze soluţii mai concentrate, necesare în căutarea anionilor, deoarece reacţiile de identificare nu au o sensibilitate prea mare.

In urmă, cu cei doi reactivi, azotatul de argint şi azotatul de bariu se precizează grupa acizilor prezenţi. In acest scop, la 1 ml din extractul carbonic, neutralizat cu acid acetic, se adaugă, în două porţiuni diferite, câteva picături din ambii reactivi.

Pentru a se urmări formarea precipitatelor, reactivii se adaugă în porţiuni

Scanned with OKEN Scanner

mici, observându-se viteza de formare şi aspectul. După comportarea faţă de aceşti reactivi, acizii au fost împărţiţi în şapte grupe analitice ca în tabela 35.

La formarea sărurilor de argint, se mai observă şi culoarea care determină clasificarea acizilor într'o grupă analitică sau în alta.

Tot pentru sărurile de argint se urmăreşte dacă cu timpul nu are loc o schimbare de culoare. Intr'adevăr tiosulfatul de argint, sulfitul de argint şi hipofosfitul de argint sunt precipitate albe în momentul formării, dar încet, la rece, mai repede la cald, devin galbene brune şi la urmă negre trecând în Ag_2S sau Ag. Deci, se va şti că o schimbare a culorii precipitatului, format la adăugarea azotatului de argint, cu timpul, indică prezenţa cel puţin a unuia dintre cei trei acizi, amintiţi mai sus.

Astfel, cu cei doi reactivi de grupă, se stabilesc grupele de acizi prezenţi.

Formarea unui precipitat în soluţie neutră, cu azotat de argint, indică prezenţa acizilor din grupele: I-a, a II-a, a III-a, a IV-a.

Formarea unui precipitat în soluţie neutră, cu azotat de bariu, indică prezenţa acizilor din grupele: a III-a, a IV-a; a VI-a, a VII-a.

Faptul că nu se formează niciun precipitat cu aceşti doi reactivi indică prezenţa acizilor din grupa a V-a analitcă.

Pentru a se preciza mai departe care este grupa de acid prezentă, în cazul unei analize simple, se lucrează după tabela rezumativă 34. In acest scop, se încearcă solubilitaea în acid azotic a sărurilor obţinute cu azotat de argint şi azotat de bariu.

In cazul analizei unui amestec, când s'ar găsi în prezenţă acizi din mai multe grupe analitice, se face o separare a acizilor în grupe analitice ca în schema 14:

Separarea grupelor III, IV, VI, VII. La extracul carbonic [1] neutralizat cu acid acetic, se adaugă azotat de bariu în exces mic; se încălzeşte aproape de fierbere, se agită puternic astfel încât precipitatul să se depună şi soluţia rămâne clară; atunci se filtrează. In precipitat se găsesc acizii din grupele III., IV., VI., VII.

In soluţia [2] rămân acizii din grupele I, II, V şi $Ba(NO_3)_2$ în exces; aici, alături de acizii prezenţi se va găsi şi acidul azotic introdus cu azotatul de bariu.

Din această cauză, acidul azotic se caută în extractul carbonic, înainte de precipitare, cu azotat de bariu.

1. Separarea grupei a VI-a de grupele a III-a, a IV-a, a VII-a. Precipitaul [3] se spală de filtru cu apă rece, apoi se pune într'o capsulă; se adaugă acid azotic diluat şi se încălzeşte slab. Rămâne un precipitat format din sărurile de bariu ale acizilor din grupa a VI-a şi eventual acidul silicic. Dacă în amestec se găseşte tiosulfat de sodiu, la tratarea cu acid azotic se separă şi sulf.

Pentru a se îndepărta sulful, se usucă tot precipitatul, se calcinează, pentru a arde sulful, apoi în reziduul [7] eliberat complect de sulf se identifică acizii grupei a VI-a, după indicaţiile dela pag. 332.

2. Separarea între acizii din grupele a III-a, a IV-a, a VII-a. Soluţia [6] cuprinde acizii din grupele III, IV şi VII. Separarea acizilor din această soluţie, în grupe, nu se poate efectua din cauza asemănării, până la identitate, a proprietăţilor chimice ale sărurilor de bariu. Totuşi, se poate face o separare între acizii tuturor acestor grupe, bazată pe proprietatea pe care o au unele dintre sărurile de bariu ale acestor acizi, de a fi solubile în acid acetic. Pentru a se utiliza această separare se adaugă $CH_3.COONa$ în exces la

SCHEMA Nr. 14

Separarea acizilor în grupe analitice

Grupe analitice prezente	V	I	II	III	IV	VII	VI	—
	$\overline{1}$						$\overline{1}$	
—	V	I	II	III Ba	IV Ba	VII Ba	VI Ba	La soluția $\overline{1}$ se adaugă $Ba(NO_3)_2$
	$\overline{2}$		$\overline{1}$	$\overline{3}$			$\overline{3}$	
La soluția $\overline{2}$ se adaugă $AgNO_3$. In soluția $\overline{4}$ se identifică grupa V.	V	I Ag	II Ag	III	IV	VII	VI Ba	Precipitatul $\overline{3}$ se tratează cu HNO_3. In precipitatul $\overline{6}$ se identifică acizii din grupa VI. In soluția $\overline{7}$ se identifică pe rând acizii prezenți.
	$\overline{4}$ r. i.	$\overline{5}$ r. i.		$\overline{6}$ r. i.	r. i.	r. i. $\overline{6}$	$\overline{7}$ r. i.	
Precipitatul $\overline{5}$ se tratează cu HNO_3. In precipitatul $\overline{8}$ se identifică grupa I. In soluția $\overline{9}$ se identifică acizii din grupa II.	I Ag	II						
	$\overline{8}$ r. i.	$\overline{9}$ r. i.						

Scanned with OKEN Scanner

soluţia slab azotică, şi se fierbe pentru a se reprecipita sărurile de bariu. Reacţia soluţiei trebue să devie alcalină.

Apoi se filtrează precipitatul format din sărurile de bariu ale acizilor din grupele analitice III, IV, VII. Se pune precipitatul în capsulă, es adaugă acid acetic până la reacţie acidă, se agită şi se separă, prin filtrare, precipitatul de soluţie:

In precipitat se găsesc sărurile de bariu insolubile în acid acetic şi anume: BaF_2, $Ba(JO_3)_2$, BaS_2O_3, $BaSO_3$, BaC_2O_4, $BaCrO_4$.

In soluţia acetică se găsesc acizii care au sărurile de bariu solubile în acid acetic şi anume:

$Ba_3(PO_4)_2$, $Ba_3(AsO_4)_2$, $Ba_3(AsO_3)_2$, $BaSiO_3$, tartratul şi citratul de bariu.

Prin această operaţie, s'a reuşit să se reducă numărul acizilor precipitaţi împreună cu sărurile de bariu, în două grupe mai puţin numeroase.

Urmează identificarea în precipitat şi în soluţie, după indicaţiile date la pag. 328 şi 330.

3. Separarea grupei a V-a din soluţia [2] *care cuprinde grupele V, I şi II.* La soluţia [2] obţinută după filtrarea sărurilor de bariu ale acizilor din grupele a III-a, a IV-a, a VI-a, şi a VII-a, se adaugă azotat de argint. Se separă un precipitat format din sărurile de argint ale acizilor din grupele I-a şi a II-a. Se filtrează precipitatul, se spală cu apă rece şi în soluţia [4] se găsesc acizii din grupa a V-a, şi acidul azotic introdus cu azotatul de argint şi cel de bariu. Identificarea acizilor din grupă se face după indicaţiile date la pag. 331.

4. Separarea grupei I-a din precipitatul sărurilor de argint ale grupei I-a şi a II-a. Precipitatul [5] rămas dela filtrarea grupei a V-a, format din sărurile de argint ale grupelor I-a şi a II-a, după spălare, se pune într'o capsulă şi se tratează cu acid azotic diluat. Unele săruri de argint se disolvă. Rămâne un precipitat [8] în care se găsesc sărurile de argint ale acizilor din grupa I-a.

Identificarea şi separarea acizilor în precipitatul sărurilor de argint se face după indicaţiile date mai jos.

5. Identificarea acizilor din grupa a II-a. In soluţia [9] separată după filtrarea sărurilor de argint ale acizilor din grupa I-a, se găsesc în soluţie după disolvare în acid azotic, sărurile de argint ale grupei a II-a. Identificarea lor se face după indicaţiile date la pag. 327.

In continuare, analiza constă în căutarea acizilor din aceeaşi grupă. In unele cazuri, se poate face şi o separare între diferiţii acizi ai grupei, dacă este necesar. In cele mai multe cazuri însă, cum acizii se pot identifica unul în prezenţa celuilalt, o separare a acizilor din aceeaşi grupă nu se mai efectuează.

d) Identificarea acizilor din grupa I-a, în precipitatul sărurilor de Ag

HCl, HBr, HJ, HSCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$.

1. Căutarea ionului cianhidric. Proba preliminară: Cu acid sulfuric se degajă acid cianhidric, gaz incolor cu miros de migdale amare (foarte toxic).

Identificare. La soluţia primitivă, se adaugă puţin bicarbonat de sodiu, apoi se trece un curent de bioxid de carbon; cianura este descompusă de bioxidul de carbon şi se degajă acid cianhidric. Gazul este condus într'o soluţie de azotat de argint acidulată cu acid azotic. Formarea unui precipitat alb de cianură de argint, indică prezenţa acidului cianhidric.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Căutarea ionului ferocianhidric* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, *în precipitatul sărurilor suririlor* de Ag.

Identificare. Precipitatul sărurilor de argint, spălat, este tratat cu o soluţie din două părţi hidroxid de amoniu la o parte apă. Se agită şi se filtrează. Precipitatul rămas nedisolvat este format din ferocianură de argint $Ag_4[Fe(CN)_6]$ şi iodură de argint AgJ. Precipitatul se spală cu puţină apă amoniacală, apoi se ia o porţiune din precipitat, se pune pe o sticlă de ceas şi se pune o picătură de clorură ferică. Se obţine imediat coloraţia albastră, caracteristică.

3. *Căutarea ionului ionhidric,* J^-, *în precipitatul* de AgJ şi $Ag_4[Fe(CN)_6]$ *Proba preliminară:* Cu acid sulfuric se degajă vapori violeţi.

Identificare. O parte din precipitat se acoperă cu acid sulfuric diluat, în prezenţa unui grăunte de zinc. Se decantează soluţia într'o eprubetă, la care se adaugă apă de clor şi sulfură de carbon. O coloraţie violetă indică prezenţa iodului.

4. *Căutarea ionului tiocianic (sulfocianhidric), în soluţia amoniacală.*

Identificare. O porţiune din soluţie se neutralizează cu acid azotic, apoi se adaugă o picătură de clorură ferică. Coloraţia roşie formată, indică prezenţa ionului tiocianic (sulfocianhidric).

5. *Căutarea ionului fericianhidric* $[Fe(CN)_6]^{3-}$, *în soluţia amoniacală.*

Identificare. Unei porţiuni din soluţie i se adaugă acid sulfuric, până aproape de neutralizare, şi apoi o picătură de sulfat feros. Coloraţia albastră indică prezenţa ionului fericianhidric.

6. *Căutarea ionului bromhidric* Br^-, *în soluţia amoniacală. Proba preliminară:* Cu acid sulfuric are loc o degajare de vapori bruni.

Identificare. O altă porţiune din soluţia amoniacală se neutralizează, apoi se adaugă apă de clor şi sulfură de carbon. Sulfura de carbon se colorează în brun roşietic.

7. *Căutarea ionului cobalticianhidric* $[Co(CN)_6]^{3-}$, *în soluţia amoniacală.*

Identificare. Se acidulează o porţiune din soluţie şi se adaugă azotat de cobalt; se obţine un precipitat albastru de $Co_3[Co(CN)_6]_2$.

8. *Căutarea ionului clorhidric, în soluţia amoniacală.*

Identificare. Se evaporă o porţiune din soluţie, la uscare şi cu rezidiul se execută reacţia clorurii de cromil pag. 203.

e) Identificarea acizilor din grupa a II-a în soluţia azotică

H_2S, HNO_2, $CH_3 \cdot COOH$, HCOOH, HNCO

Unei porţiuni din soluţie i se adaugă amoniac până la neutralizare, apoi azotat de argint. Apariţia unui precipitat negru cenuşiu de sulfură de argint, indică prezenţa acidului sulfhidric H_2S.

1. *Căutarea ionului sulfhidric* S^{2-}, *în soluţia azotică. Proba preliminară:* Cu acid sulfuric se degajă hidrogen sulfurat.

Identificare. Soluţiei acide i se adaugă o picătură de acetat de plumb. Formarea unui precipitat negru indică prezenţa acidului sulfhidric.

2. *Căutarea ionului azotos* NO_2^-, *în soluţia azotică. Proba preliminară:* Cu acid sulfuric se degajă vapori bruni.

Identificare. Se neutralizează soluţia azotică, apoi se adaugă acid acetic şi puţină iodură de potasiu. Are loc instantaneu separarea de iod. Azotatul prezent determină aceeaşi separare, numai după câteva minute.

3. Căutarea ionului acetic $CH_3.COO^-$, *în soluția azotică. Proba preliminară:* Sarea inițială încălzită cu o sare de arsen, degajă un miros urât caracteristic de cacodil.

Identificare. Se adaugă soluției, după neutralizare, clorură ferică; se obține o coloratie roșie, caracteristică.

Se mai poate executa proba formării esterului acetic, pe o porțiune din soluție, concentrată la uscare.

4. Căutarea ionului cianic NCO^-, *în soluția azotică. Proba preliminară:* Sarea încălzită cu acid sulfuric, degajă bioxid de carbon.

Identificare. Se adaugă soluției, un exces de acid azotic și se fierbe. Se lasă să se răcească; se adaugă hidroxid de sodiu în exces și se încălzește. O degajare de amoniac indică prezența acidului cianic.

5. Căutarea ionului formic $HCOO^-$, *în soluția azotică.*

Identificare: Unei porțiuni din soluția concentrată la un volum mic, i se adaugă câteva picături de clorură mercurică și se încălzește. Formarea unui precipitat alb de clorură mercuroasă, care se înnegrește în urmă, cu separare de mercur metalic indică prezența acidului formic. Dacă soluția este prea acidă, se neutralizează cu puțin acetat de sodiu.

f) Identificarea acizilor din grupa a III-a, în precipitatul sărurilor de bariu

H_2SO_3, H_2CO_3, $C_2O_4H_2$, H_3BO_3, HJO_3, tartric ($H_6O_6C_4$), citric ($C_8O_7H_8$), H_3PO_3, $H_4P_2O_7$, (H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_3, H_2TeO_4, H_2ClO_4)

La separarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat au fost găsiți acizii enumerați în paranteză.

Se disolvă precipitatul sărurilor de bariu în acid acetic și se identifică, în probe diferite, cu reacții speciale, acizii prezenți.

1. Căutarea ionului sulfuros SO_3^{2-}. *Proba preliminară:* Reacția heparului; cu acid sulfuric se degajă bioxid de sulf care albăstrește hârtia amidonată umezită cu iodat.

Identificare: Soluției neutre i se adaugă o soluție de nitroprusiat de sodiu și o soluție concentrată de sulfat de zinc. Coloratia roșie indică prezența acidului sulfuros.

O nouă probă se efectuează adăugându-se clorură de bariu în soluția acidă, după care se trece un curent de aer. Formarea unui precipitat alb de sulfat de bariu după un timp, indică oxidarea acidului sulfuros prezent la acid sulfuric.

2. Căutarea ionului carbonic CO_3^{2-}. *Proba preliminară:* Carbonații se descompun cu acid sulfuric. Degajarea abundentă de bioxid de carbon (efervescență), gaz incolor care turbură apa de barită, indică prezența carbonaților în amestec.

3. Căutarea ionului oxalic $C_2O_4^{2-}$. *Proba preliminară:* Incălzit cu acid sulfuric, acidul oxalic se descompune cu degajare de oxid de carbon, gaz care arde cu flacăra albastră.

Identificare: Soluției acetice i se adaugă o soluție de sulfat de calciu. Formarea unui precipitat alb, cristalin, insolubil în acid acetic, indică prezența acidului oxalic, în amestec.

In cazul când este prezent și acidul sulfuros, soluția neutră, este tratată cu o soluție de iod în iodură de potasiu până ce rămâne galbenă. Prin aceasta ionul sulfuros s'a oxidat la ion sulfuric. Se neutralizează soluția cu amoniac și,

Scanned with OKEN Scanner

după aceasta, se adaugă o soluţie de sulfat de calciu şi acid acetic în exces. Precipitatul format de oxalat de calciu C_2O_4Ca, nu se disolvă în acid acetic.

4. Căutarea ionului boric $BO_3^{\prime\prime\prime}$. *Proba preliminară:* Substanţa amestecată cu acid sulfuric şi alcool şi apoi aprinsă, arde cu o flacără verde.

Identificare: Reacţia de mai sus este cea mai comodă pentru identificarea acidului boric şi se repetă cu un rest obţinut prin evaporarea unei părţi din soluţia în care se găseşte concentrată toată grupa.

Sulfaţii şi tiosulfaţii în cantităţi mari, împiedică reacţia; cum prezenţa acestora se poate stabili cu precizie în probele preliminare, ei se pot îndepărta din soluţie, dacă după neutralizare, se adaugă azotat de plumb, în soluţia neutră, până la precipitare completă. Se filtrează sulfitul şi tiosulfatul de plumb, iar soluţia se evaporă la uscare şi se efectuează proba pentru acidul boric H_3BO_3.

5. Căutarea ionului iodic JO_3^-. *Proba preliminară:* Indicaţii pe cărbune, pentru substanţă oxidantă.

Identificare: Soluţiei neutre i se adaugă amoniac, câteva picături de azotat de argint şi bioxid de sulf. Precipitatul alb de $AgJO_3$ se reduce la AgJ galbenă, care se separă din soluţia amoniacală.

6. Căutarea ionului tartric. Proba preliminară: Substanţa încălzită cu acid sulfuric se carbonizează. In tub închis, se obţine un depozit de cărbune şi o degajare de vapori empireumatici.

Identificare: Unei porţiuni din soluţia neutră i se adaugă clorură de potasiu şi alcool; precipită tartratul acid de potasiu. Acesta se filtrează, se spală, se disolvă în amoniac, apoi se adaugă azotat de argint şi se face oglinda de argint.

Cum acidul arsenios se comportă la fel, când se găseşte în prezenţă, el trebue îndepărtat cu hidrogen sulfurat. Deasemenea sulfiţii şi tiosulfaţii jenează; deaceea în porţiunea din soluţie, în care urmează să se execute proba, se adaugă acid azotic şi se fierbe până la îndepărtarea completă a bioxidului de sulf; numai după aceea, se precipită cu clorură de potasiu.

7. Căutarea ionului citric. Proba preliminară: In tub închis, se obţine un depozit de cărbune.

Identificare: Intr'o porţiune din soluţie, se execută reacţia Stahre în soluţie sulfurică, adăugându-se permanganat de potasiu 0,3% şi încălzindu-se fără să fiarbă; se adaugă apoi 3—5 picături de apă de brom saturată. Obţinerea unui preciptati alb, de pentabromacetonă, imediat sau după răcire indică prezenţa acidului citric.

8. Căutarea ionului fosforos $PO_3^{\prime\prime\prime}$. *Proba preliminară:* Pe cărbune cu azotat de cobalt se obţine o masă sticloasă albastră; aceasta, descompusă cu hidrogen în stare născândă (Zn + HCl), dă miros caracteristic de usturoi; gazul aprins arde cu flacără verde.

Identificare: In soluţia de bicarbonat, o soluţie de iod este uşor redusă de soluţia care conţine fosfitul; reducerea este însoţită de decolorarea soluţiei de iod.

Pentru o altă identificare, se adaugă soluţiei câteva picături de azotat de argint; aceasta se înnegreşte, chiar la rece, în urma separării agintului metalic.

Dacă se găsesc împreună H_3PO_3 şi H_2SO_3, acidul fosforos se reduce la PH_3, iar H_2SO_3, este oxidat la H_2SO_4. In urma acestei reacţii, în soluţie se va găsi acid sulfuric. Dacă însă raportul nu este stochiometric, mai rămân în soluţie din acizii iniţiali. O altă diferenţă constă în faptul că sulfitul de argint se disolvă în exces de reactiv, iar fosfitul este insolubil; deasemenea des-

compunerea sărurilor de argint are loc în mod diferit; fosfiţii de argint, se descompun chiar la rece, iar sulfiţii de argint se descompun la fierbere.

9. Căutarea ionului metafosforic PO_3^-. *Proba preliminară:* Cu azotat de cobalt pe cărbune se obţine o masă sticloasă albastră; ionul se reduce cu hidrogen în stare născândă la hidrogen fosforat PH_3.

Identificare: In soluţia acetică se adaugă o soluţie de albumină. Coagularea albuminei indică prezenţa acidului metafosforic.

10. Căutarea ionului pirofosforic. Proba preliminară: Cu azotat de cobalt pe cărbune se obţine o masă albastră sticloasă.

Identificare: La soluţia neutră se adaugă acid acetic şi dintr'o soluţie de sulfat de cupru sau azotat de cadmiu. Obţinerea unor precipitate verzi sau albe de pirofosfat de cupru sau cadmiu indică prezenţa acidului pirofosforic. Reacţia se execută şi în prezenţa acidului fosforic care, în aceleaşi condiţii, nu formează precipitate.

O altă reacţie de identificare este următoarea: Unei soluţii neutre i se adaugă sulfat de magneziu; se precipită pirofosfatul de magneziu $Mg_2P_2O_7$ (diferenţă faţă de acid fosforos). Se disolvă precipitatul în exces de pirofosfat, sau sulfat de magneziu, apoi se adaugă amoniac în exces; nu se mai precipită pirofosfat de magneziu $Mg_2P_2O_7$. Aceasta constitue o diferenţă faţă de acidul fosforos, care precipită numai la adăugare de amoniac.

g) Identificarea acizilor din grupa a IV-a, în precipitatul sărurilor de bariu

HJO_4, $H_2S_2O_3$, H_2CrO_4, H_3PO_4, H_3AsO_3, H_3AsO_4, (H_3VO_4)

Precipitatul format din sărurile de bariu se disolvă în acid azotic şi se încearcă, pe porţiuni diferite, prezenţa acizilor din grupă, cu excepţia H_3VO_4, care a fost identificat la grupa hidrogenului sulfurat.

1. Căutarea ionului periodic JO_4^-. *Proba preliminară:* Incălzite pe cărbune, sărurile se descompun violent.

Identificare: Dacă se adaugă azotat de argint la soluţia acetică, se formează un precipitat alb de $AgJO_4$, care prin şedere, şi mai repede la fierbere, se colorează în brun negru, disolvându-se în acid azotic (spre deosebire de iodat).

2. Căutarea ionului tiosulfuric $S_2O_3^{2-}$. *Proba preliminară:* Incălziţi cu acid sulfuric, tiosulfaţii degajă bioxid de sulf cu separare de sulf; soluţia apoasă tratată cu acid clorhidric separă sulf.

Identificare: Soluţiei neutre i se adaugă o soluţie de iod; aceasta se decolorează. Cum prin prepararea soluţiei speciale pentru căutarea anionilor (fierbere cu carbonat), la neutralizarea acestei soluţii are loc formare de sulfit, care incomodează căutarea anionului tiosulfuric, se recomandă ca acidul tiosulfuric să se caute într'un extract apos, iniţial.

3. Căutarea ionului cromic CrO_4^{2-}. *Proba preliminară:* Incălzit pe cărbune lasă un rezidiu; perla este verde.

Identificare: Atât H_2CrO_4, cât şi $H_2Cr_2O_7$ au fost identificaţi odată cu cationii grupei sulfurii de amoniu, în urma reducerii lor la cation cromic. Dacă în amestecul de acizi nu se găseşte un reducător, soluţia alcalină este galbenă, ceeace indică prezenţa anionilor cromici. In prezenţa unui acid reducător, soluţia se decolorează, formându-se cationul cromic. In cazul soluţiei

Scanned with OKEN Scanner

galbene, se acidulează slab și se trece hidrogen sulfurat. Transformarea culorii din galben în verde, cu separare de sulf, verifică prezența cromatului în amestec.

4. Căutarea ionului fosforic. Proba preliminară: Încălzit pe cărbune cu azotat de cobalt, se obține o masă sticloasă albastră.

Identificare: Într'o porțiune din soluție, se adaugă molibdat de amoniu și acid azotic, separând fosfomolibdatul de amoniu.

In prezența acidului arsenic, arsenul se separă cu hidrogen sulfurat din-tr'o porțiune din soluție; această soluție se evaporă aproape de uscare, apoi se încearcă prezența ionului fosforic.

5. Căutarea ionilor arsenios și arsenic AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}. *Proba preliminară:* Pe cărbune dau un miros de usturoi.

Identificare: Într'o porțiune din soluția acetică se adaugă sulfură de amoniu. Obținerea unui precipitat galben indică prezența arsenului.

H_3AsO_4, se identifică dacă se acidulează soluția cu acid sulfuric și se adaugă iodură de potasiu. Separarea iodului elementar indică prezența As^{5+}. Cu $AgNO_3$ se obține un precipitat roșu brun.

H_3AsO_3 se identifică dacă într'o porțiune din soluție, după neutralizare cu acid azotic, se adaugă azotat de argint. Un precipitat galben indică prezența acidului arsenios.

h) Identificarea acizilor din grupa a V-a, în soluție

$HClO_3$, $HClO_4$, H_2MnO_4, $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, HNO_3.

Acizii din această grupă se identifică în soluție, după separarea de celelalte grupe, prin reacții specifice.

1. Căutarea ionului cloric ClO_3^-. *Proba preliminară:* Acidul sulfuric concentrat descompune violent cloratii solizi, cu degajare de ClO_2 gaz. (Reacția este violentă, produce o explozie.)

Identificare: Se acidulează soluția cu acid sulfuric diluat și se adaugă azotat de argint; nu se formează niciun precipitat. Acestei soluții i se adaugă o granulă de zinc; după câtve timp, apare un precipitat alb de clorură de argint, în urma reducerii anionului cloric la anion clor de către hidrogenul în stare născândă, rezultat.

2. Căutarea ionului percloric ClO_4^-. *Proba preliminară:* Pe cărbune produce o ardere violentă; în tub închis degajă oxigen.

Identificare: Se adaugă o soluție de clorat de potasiu unei porțiuni din soluția de analizat destul de concentrate. Formarea unui precipitat alb de perclorat de potasiu $KClO_4$ indică prezența acidului percloric.

3. Căutarea ionului permanganic MnO_4^-. *Proba preliminară:* Permanganații încălziți degajă oxigen (atenție la explozie); perla este violetă. $HMnO_4$ este semnalat în cursul analizei la grupa hidrogenului sulfurat prin decolorarea soluției; el este separat și identificat sub formă de Mn^{2+} în grupa sulfurii de amoniu.

Identificare: Soluția violetă indică prezența ionului permanganic. Soluției sulfurice i se adaugă acid clorhidric concentrat și se încălzește. Soluția se decolorează.

4. Căutarea ionului manganic MnO_4^{2-}. Existența acidului manganic într'o analiză este indicată prin culoarea verde a substanței. Se disolvă o porțiune din substanța inițială în acid acetic și se adaugă puțină apă; soluția se colorează în roșu violet, cu apariția unui precipitat brun. Această comportare

Scanned with OKEN Scanner

indică prezența manganaților care sunt nestabili, deaceea ei au fost semnalați la grupa sulfurii de amoniu, în forma inferioară de valență, ca săruri manganoase.

5. Căutarea ionului persulfuric $S_2O_8^{2-}$. *Proba preliminară:* Persulfații dau reacția heparului.

Identificare: Se adaugă la soluția de hidroxid de sodiu și puțin azotat de nichel. Formarea unui precipitat brun negru de $Ni(OH)_3$, indică prezența acidului persulfuric $H_2S_2O_8$.

6. Căutarea ionului azotic NO_3^-. *Proba preliminară:* Cu acid sulfuric se degajă vapori bruni; pe cărbune se produce o descompunere violentă, cu degajare de oxigen, care favorizează arderea cărbunelui.

Identificarea: In soluție se adaugă hidroxid de sodiu și zinc metalic. Se încălzește soluția; are loc o degajare abundentă de amoniac, în urma reducerii acidului azotic.

i) Identificarea acizilor din grupa a VI-a, în precipitatul sărurilor de bariu

H_2SO_4, $H_2[SiF_6]$, HF

1. Căutarea ionului sulfuric SO_4^{2-}. *Proba preliminară:* Sulfații dau reacția heparului; această reacție devine o indicație precisă față de restul acizilor care conțin sulf, deoarece acidul sulfuric este singurul acid, care nu precipită cu azotatul de argint, cu excepția acidului persulfuric $H_2S_2O_8$; acesta însă se identifică ușor datorită proprietăților lui oxidante.

Identificare: O parte din precipitatul sării de bariu se usucă. Cu o porțiune se efectuează proba heparului, iar cu altă porțiune, se face o perlă care se reduce în conul reducător și apoi se adaugă acid clorhidric. Mirosul de hidrogen sulfurat sau acțiunea acestui gaz asupra hârtiei indicatoare de plumb, indică prezența sulfatului în amestec.

2. Căutarea ionului fluosilicic $[SiF_6]^{2-}$. *Proba preliminară:* Cu acid sulfuric se obține o degajare de gaz înțepător, care atacă sticla.

Identificare: Cu precipitatul de bariu, uscat, se reface proba cu H_2SO_4 conc.

3. Căutarea ionului fluor F^-. *Proba preliminară:* Cu acid sulfuric la cald, se degajă acid fluorhidric care atacă sticla.

Când acidul sulfuric descompune și alte combinații din amestec care produc degajare de gaz, nu este posibilă identificarea cu precizie a acidului fluorhidric; în acest caz se va efectua aceeași probă, cu o parte din precipitatul obținut cu azotat de bariu.

Identificare: La precipitatul de săruri de bariu, se adaugă acid acetic; florura de bariu rămâne insolubilă; în soluție trece numai $BaSiO_3$.

Se disolvă o porțiune din florura de bariu BaF_2 în acid clorhidric și se adaugă sulfat de calciu la soluția neutră. Un precipitat alb indică prezența CaF_2.

Deoarece o serie de acizi din grupa a III-a, a IV-a și a VII-a, formează precipitate cu sulfatul de calciu în aceleași condiții, pentru identificarea anionului fluor, se încearcă proba cu acid sulfuric, cu precipitatul de sare de calciu uscat.

j) Identificarea acizilor din grupa a VII-a, în precipitatul sărurilor de bariu

1. Căuatrea ionului silicic SiO_3^{2-}. *Proba preliminară:* Pe cărbune cu azotatul de cobalt se obține o masă albastră sticloasă. In perla de fosfat se obține un schelet de silice.

Scanned with OKEN Scanner

Identificare: In general acidul silicic nu se separă cu ceilalţi acizi în analiza anionilor. Deoarece el precipită în momentul oricărei neutralizări, va precipita când se neutralizează extractul de carbonat alcalin al anionilor. Aceeaşi precipitare are loc sub influenţa sărurilor de amoniu, sau la treceea unui curent de bioxid de carbon în soluţia unui silicat.

Bazele disolvă acidul silicic.

Această comportare a acidului silicic de a se disolva în mediu alcalin şi de a reprecipita în medii chiar slab acide, creează dificultăţi în mersul analizei cationilor. Deaceea, de îndată ce în probele preliminare s'a constatat prezenţa silicei, se procedează la îndepărtarea din soluţie a acidului silicic.

Indepărtarea acidului silicic se face evaporându-se de 2—3 ori substanţa de analizat cu acid clorhidric concentrat la uscare. Prin această operaţie, forma gelatinoasă a acidului silicic s'a transformat în SiO_2 cristalin, care se filtrează uşor, se spală cu apă şi acid clorhidric, iar soluţia serveşte la continuarea analizei cationilor.

In precipitatul insolubil se identifică acidul silicic prin prepararea unei perle de fosfat.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. V. N. ALEXEEV: Curs cacestvennogo himicescogo polimicroanaliza, Goshimizdat, 1950.
2. V. N. ALEXEEV: Curs analiticescoi himii, Goshimizdat, 1952.
3. I. P. ALIMARIN, V. N. ARHANGHELSCAIA: Cacestvennâi polimicroanaliz, Goshimizdat, 1952.
4. N. I. BLOK: Cacestvennâi himiceskii analiz, Goshimizdat, 1952.
5. W. BÖTTGER: Qualitative Analyse, Leipzig, 1925.
6. G. CHARLOT: Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative, Paris, 1949.
7. F. FEIGL: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, 1931.
8. C. R. FRESENIUS: Anleitung zur qualitative chemischen Analyse, Braunschweig, 1919.
9. A. A. GRIMBERG: Vvdenie v himii komplexnâh soedinenii, Goshimizdat, 1951.
10. G. HÄGG: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie, Basel, 1950.
11. L. KULBERG, G. ALTERSON, R. VELTMAN: Capelnâi analiz, Goshimizdat, 1951.
12. F. P. TREADWELL, V. T. HOLL: Cacestvennâi analiz, Goshimizdat, 1946.
13. P. WENGER, R. DUCKERT, Y. RUSCONI: Traité de Chimie analytique qualitative minérale, Genève, 1946.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

Partea întâia

STUDIUL REACȚIILOR IN CHIMIA ANALITICĂ

CAPITOLUL I. **Generalități** 5
a) Obiectul chimiei 5
b) Elemente 5
c) Atom 5
d) Combinație chimică 10
e) Echivalent chimic 12
f) Reacție și ecuație chimică 13
g) Valența 14
CAPITOLUL II. **Disociația electrolitică și teoria ionilor** . . . 15
a) Oxizi, acizi, baze, săruri 15
b) Ioni 16
c) Soluții 16
d) Bazele teoretice ale disolvării precipitatelor 19
CAPITOLUL III. **Echilibre în soluție** 21
a) Reacții totale și reacții parțiale 21
b) Legea acțiunii maselor 22
c) Activitate și coeficient de activitate 24
d) Modificarea echilibrului unei reacții reversibile . . . 27
e) Acizi și baze 29
f) Amfoliți 31
CAPITOLUL IV. **Apa component al soluției** 32
a) Disocierea apei 32
b) Exponent de hidrogen 33
c) Hidroliza 35
d) Soluții tampon 36
CAPITOLUL V. **Studiul reacțiilor** 40
a) Reacții cu schimb de protoni 40
b) Reacții cu formare de precipitate 40
c) Reacții cu formare de complecși 43
d) Reacții cu formare de combinații puțin disociate . . . 47
e) Reacții oxido-reducătoare sau cu schimb de electroni . . 48
f) Reacții de dismutație 56
g) Reacții catalitice 57
h) Reacții induse 59
CAPITOLUL VI. **Echilibre între precipitate și soluție** . . . 61
a) Formarea precipitatelor 61
b) Adsorbția 63
c) Starea coloidală 64
CAPITOLUL VII. **Reacții și reactivi** 67
a) Specificitatea și sensibilitatea reacțiilor de recunoaștere . . 67
b) Modificarea specificității reacțiilor de recunoaștere . . . 68
c) Modificarea sensibilității reacțiilor de identificare . . . 69
d) Clasificarea reactivilor în Chimia analitică 72
e) Criteriul de alegere al reactivilor 73
f) Scrierea ecuațiilor chimice 77

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VIII. Aparatura folosită în semimicroanaliză . . . 78
CAPITOLUL IX. Operațiile folosite în analiza calitativă și semimicroanaliză 82

Partea a doua

REACȚIILE CATIONILOR 88

CAPITOLUL X. Grupa metalelor alcaline 88
1. Litiu 89
2. Sodiu 89
3. Potasiu 90
4. Rubidiu 92
5. Cesiu 93
6. Amoniu 94
7. Magneziu 96
CAPITOLUL XI. Grupa carbonatului de amoniu 99
1. Calciu 99
2. Stronțiu 101
3. Bariu 102
4. Radiu 104
CAPITOLUL XII. Grupa sulfurii de amoniu 104
1. Beriliu 105
2. Zinc 106
3. Aluminiu 110
4. Galiu 112
5. Pământuri rare 113
a) Grupa ceriului: lantan 114
ceriu 115
b) Grupa ytriului: ytriu 116
titan 117
zirconiu 118
hafniu 119
thoriu 119
niobiu 121
tantal 121
6. Crom 121
7. Uran 126
8. Mangan 128
9. Fier 134
10. Cobalt 139
11. Nichel 142
CAPITOLUL XIII. Grupa hidrogenului sulfurat 145
1. Cupru 145
2. Argint 152
3. Aur 155
4. Cadmiu 157
5. Mercur 159
6. Taliu 164
7. Germaniu 166
8. Staniu 166
9. Plumb 169
10. Arsen 172
11. Stibiu 177
12. Bismut 181
13. Vanadiu 183
14. Molibden 185
15. Wolfram 187
16. Selen 188
17. Telur 190
18. Ruteniu 191
19. Rodiu 192
20. Paladiu 193
21. Osmiu 194
22. Iridiu 195
23. Platin 195

Scanned with OKEN Scanner

Partea a treia

REACȚIILE ANIONILOR 198

CAPITOLUL XIV. **Acizii elementelor din grupa VII-a a sistemului periodic** 200
1. Fluor 201
2. Clor 202
a) Acidul clorhidric 203
b) Clorul și acidul hipocloros 203
c) Acidul cloric 205
d) Acidul percloric 206
3. Brom 207
a) Acidul bromhidric 207
b) Bromul și acidul hipobromos 208
c) Acidul bromic 209
4. Iod 209
a) Iodul elementar 209
b) Acidul iodhidric 210
c) Acidul iodic 212

CAPITOLUL XV. **Acizii elementelor din grupa a VI-a a sistemului periodic** 213
Sulf 213
a) Acidul sulfhidric 214
b) Acidul sulfuros 215
c) Acidul tiosulfuric 217
d) Acidul persulfuric 218
e) Acidul sulfuric 219

CAPITOLUL XVI. **Acizii elementelor din grupa V-a a sistemului periodic** 220
Azot 220
a) Acidul azotos 220
b) Acidul azotic 222
2. Fosfor 224
a) Acidul hipofosforos 224
b) Acidul fosforos 226
c) Acidul ortofosforic 227
d) Acidul metafosforic 229
e) Acidul pirofosforic 229
f) Acidul hipofosforic 230

CAPITOLUL XVII. **Acizii elementelor din grupa a IV-a a sistemului periodic** 231
Siliciu 231
a) Acidul metasilicic 231
b) Acidul hexafluosilicic 233

CAPITOLUL XVIII. **Acizii elementelor din grupa a III-a a sistemului periodic** 234
Acidul boric 234

CAPITOLUL XIX. **Acizii cu carbon în moleculă** 235
a) Acidul formic 237
b) Acidul carbonic 237
c) Acidul acetic 239
d) Acidul oxalic 240
e) Acidul tartric 240
f) Acidul citric 242
g) Acidul ciahidric 243
h) Acidul tiocianic 245
i) Acidul cianic 246
j) Acidul ferociahidric 247
k) Acidul fericianhidric 248
l) Acidul cobalticianhidric 249

Scanned with OKEN Scanner

Partea a patra

Sistematica analizei

CAPITOLUL XX. **Analiza preliminară** 250
Generalităţi 250
1. Metodele analizei preliminare 251
a) Pulverizarea substanţei 251
b) Incălzirea în tub închis 252
c) Incălzirea pe cărbune 253
d) Formarea perlelor 255
e) Coloraţia flăcării 256
f) Incălzirea cu amestec de carbonat şi azotat . . . 258
g) Comportarea faţă de acidul sulfuric 259
h) Comportarea faţă de alcalii 261
2. Disolvarea substanţelor de analizat 261
a) Disolvarea în apă şi acizi 261
b) Disolvarea prin desagregare 265
c) Disolvarea substanţelor insolubile în amestecul $3HCl+1HNO_3$ 266
d) Disolvarea metalelor şi aliajelor 268
3. Indicaţii asupra conducerii analizei 269
a) Substanţa necesară pentru analiză 269
b) Operaţii pentru evitarea pierderilor 270
c) Reacţii în funcţie de concentrare 270
d) Exprimarea rezultatelor analizei calitative. . . . 271
CAPITOLUL XXI. **Separarea cationilor** 272
A. Generalităţi 272
B. Grupa acidului clorhidric 272
a) Varianta I-a: plumb, argint, mercur 275
b) Varianta a II-a: plumb, mercur, argint 276
C. Grupa hidrogenului sulfurat 277
a) Condiţii de precipitare cu hidrogen sulfurat . . . 277
b) Separarea elementelor din grupa staniului de cele din grupa cuprului 280
c) Separarea grupei staniului de a cuprului, cu polisufură de amoniu: mercur, plumb, bismut, cupru, cadmiu . . 282
d) Recunoaşterea gradului de oxidare a elementelor din grupa hidrogenului sulfurat 285
D. Grupa sulfurii de amoniu 286
a) Pregătirea soluţiei pentru precipitare 286
b) Condiţiile de precipitare cu sulfură de amoniu . . . 290
c) Separarea elementelor din grupa sulfurii de amoniu . . 291
— Separarea după metoda I-a 291
— Separarea după metoda a doua 293
— Separarea după metoda a III-a 296
d) Recunoaşterea gradului de oxidare a elementelor din grupa sulfurii de amoniu 298
E. Grupa carbonatului de amoniu 298
a) Condiţii de precipitare cu carbonat de amoniu . . . 299
b) Separarea după metoda I-a: 301
c) Separarea după metoda a II-a: 302
F. Grupa magneziului şi a metalelor alcaline 303
a) Căutarea ionului de magneziu 303
b) Căutarea sodiului şi potasiului 303
c) Identificarea ionului NH_4+ în substanţa de analizat . 304
G. Analiza în prezenţa câtorva elemente rare 304
a) Grupa acidului clorhidric 304
b) Grupa hidrogenului sulfurat: osmiu, aur, platină, ruteniu, iridiu, rodiu, paladiu 304
c) Separarea unor elemente rare: platină, aur, selen, telur, molibden 308
d) Grupa sulfurii de amoniu: uran, titan, beriliu . . . 310

Scanned with OKEN Scanner

e) Căutarea elementelor al căror oxizi au caracter bazic: thoriu, ceriu, dysprosiu, lantan, erbiu, ytriu, zircon, beriliu 311
f) Căutarea elementelor rare ale căror oxizi au un caracter acid: tantal, niobiu, titan 314
g) Analiza unui amestec care conține: molilden, wolfram și vanadiu 315
CAPITOLUL XXII. **Separarea anionilor** 316
A. Analiza preliminară 317
a) Substanța de analizat nu conține metale grele . . . 317
b) Substanța de analizat conține și metale grele . . . 318
B. Grupele analitice ale acizilor 319
a) Indepărtarea metalelor grele 322
b) Reacții secundare la precipitarea cu carbonat de sodiu . 322
c) Separarea acizilor din soluție 323
d) Identificarea acizilor din grupa I-a: HCl, HBr, HI, HSCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_6[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$. 326
e) Identificarea acizilor din grupa a II-a: H_2S, HNO_2, $CH_3—COOH$, HCOOH, HNCO 327
f) Identificarea acizilor din grupa a III-a: H_2SO_3, H_2CO_3, $C_2O_4H_2$, H_3BO_3, HIO_3, $C_4O_6H_6$, $C_6O_7H_8$; H_3PO_3, HPO_3, $H_4P_2O_7$ 328
g) Identificarea acizilor din grupa a IV-a: HJO_4, $H_2S_2O_3$ H_2CrO_4, H_3PO_4, H_3AsO_3, H_3AsO_4 330
h) Identificarea acizilor din grupa a V-a: $HClO_3$, $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2MnO_4, $H_2S_2O_8$, HNO_3. 331
i) Identificarea acizilor din grupa a VI-a H_2SO_4, $H_2[SiF_6]$ HF. 332
j) Identificarea acizilor din grupa a VII-a: H_2SiO_3 . . 332

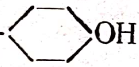
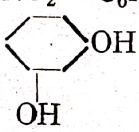
Redactor de carte: Ing. Cociu Voinea.
Tehnoredactor: Horowitz S. Corector resp.: Hientz S.

Dat la cules: 6. X. 1953. Bun de tipar: 16. IV. 1954. Tiraj: 4000+70. Hârtia velină 70×100/16. 65 g/m². Coli editoriale: 30. Coli tipar: 22,75. C-da RT 2253—A. 04812/1953.
Pentru bibliotecile mici, indicele de clasificare: 543.
Pentru bibliotecile mari, indicele de clasificare: 543.

Tiparul executat sub comanda Nr. 7152., la Intreprinderea Poligrafică Cluj, Str. Brassai Nr. 5—7.
Cluj — R.P.R.

Scanned with OKEN Scanner

ERATA
LA LUCRAREA CHIMIA ANALITICĂ CALITATIVĂ

Pag. şi rîndul	*In loc de*	*Se va citi*	*Din vina cui s-a făcut greşala*
19, r. 2	datorită	dorită	Edituri
30, r. 25	monobazici: HCl, HJ, HClO, CH_3, COOH etc.	tetrabazici: $H_4[Fe(CN)_6]_2$, $H_4P_2O_7$	,,
38, r. 23	$= 0{,}82 . 19^{-5}$	$= 0{,}82 . 10^{-5}$	,,
51, r. 19 şi 20 de jos	$5{,}48 . 10^{-4}$	$5{,}48 . 10^{-4}$	,,
98, r. 9 de jos	$NO_2 - C_6H_4 - N=N -$ 	$NO_2 - C_6H_4 - N = N -$ 	,,
102, r. 8	CrO_4^{2+}	CrO_4^{2-}	,,
102, r. 12	$S = 5{,}6 . 10^{-3}$	$S = 5{,}6 . 10^{-8}$	,,
102, r. 6 de jos	$S = 8{,}0 . 10^{-}$	$S = 8{,}0 . 10^{-9}$	Tipografiei
103, r. 15 de jos	BaC_4O_4	BaC_2O_4	Edituri
107, r. 8	$Ka = 7{,}1 . 10^{-}$	$Ka = 7{,}1 . 10^{-10}$	Tipografiei
139, r. 22 de jos	$Fe[Fe(Cn)_6]_3$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Edituri
167, 5 de jos	$(2NH_4^+ + SnS_4^{2-})$	$(2NH_4^+ + SnS_3^{2-})$	,,
178, 16 de jos	$Sb_2S_3 + 2(2Na^+ S^{2-}) =$	$Sb_2S_3 + 3(2Na^+ + S^{2-}) +$	,,
183, 11 de jos	$= Bi[Cr(SCN_8]$	$= Bi[Cr(SCN)_6]$	,,
184, r. 2	H_2VO_3	HVO_3	,,
234, 14 de jos	$+ \rightarrow$	$+ C \rightarrow$	,,
228, r. 10 de jos	H_7O_6	H_7O_6P	,,
285, r. 13 şi 14	fericianură	ferocianură	,,
314, r. 4	dydimu lui	dysprosiului	,,